

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 9 1 4 9 2

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 7 月 28 日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08
9/087
9/097

G 0 3 G 9/08

審査請求 未請求 請求項の数 1 3

O L

(全 2 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 5 - 318406

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 12 月 17 日

(31) 優先権主張番号 特願平 4 - 338597

(32) 優先日 平 4 (1992) 12 月 18 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平 5 - 233891

(32) 優先日 平 5 (1993) 9 月 20 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中 1015 番地

(72) 発明者 片桐 善道

神奈川県川崎市中原区上小田中 1015 番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 岸本 一之

神奈川県川崎市中原区上小田中 1015 番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 木戸 和彦

神奈川県川崎市中原区上小田中 1015 番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 宇井 正一 (外 3 名)

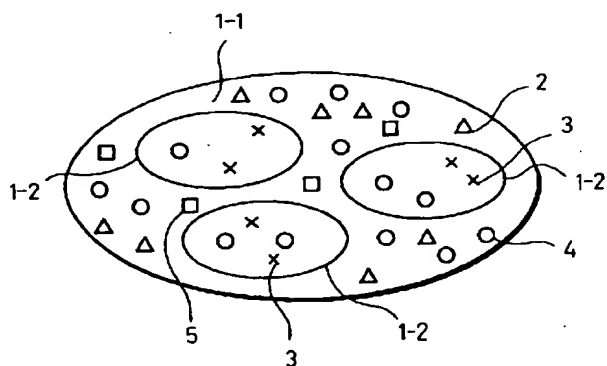
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラッシュ定着用カラートナーおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 アミニウム塩系赤外光吸収剤と正極性帯電制御剤を併用しながら、相互反応を防止すること。

【構成】 アミニウム塩系化合物と正極性帯電制御剤との物理的接触を回避する (2 相分離したバインダ樹脂のそれぞれ別々に添加する、など) か、又は相互反応しないような化合物の組合せ (共通の陰イオンを使用する、など) を採用する。

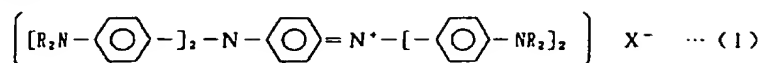
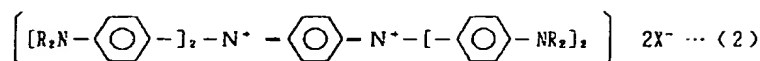


1-1, 1-2, ... バインダ樹脂
2 ... アミニウム塩系化合物
3 ... 正極性帯電制御剤
4 ... 色剤
5 ... 定着助剤

【特許請求の範囲】

*び/または (2)

【請求項 1】 バインダ樹脂と、下記一般式 (1) およ * 【化 1】

(式中、X⁻ は任意の陰イオン (価数も任意) である)(式中、X⁻ は任意の陰イオン (価数も任意) である)

で表わされるアミニウム塩系化合物の赤外光吸収剤と、色剤と、正極性帯電制御剤または/および正極性帯電制御樹脂 (以下、正極性帯電制御剤と正極性帯電制御樹脂をあわせて正極性帯電制御剤と呼ぶ。) を含んでなり、かつ赤外光吸収剤と正極性帯電制御剤との反応を下記

(i) ~ (vi) のいずれかの手段により抑制するか、または赤外光吸収剤と正極性帯電制御剤との反応により低減する光吸収能および帯電制御能を下記 (vii) 又は (viii) の手段により補完したことを特徴とするフラッシュ定着用カラートナー。

(i) バインダ樹脂として複数種の樹脂の混合物を用い、かつ赤外光吸収剤をそのうち 1 部の特定樹脂中に選択的に分散または溶解させる。

(ii) 赤外光吸収剤と色剤とバインダ樹脂を含んでなるトナーの外周部に、正極性帯電制御剤および/または正極性帯電制御剤を含むバインダ樹脂を被覆するか又は微粒子として付着させる。

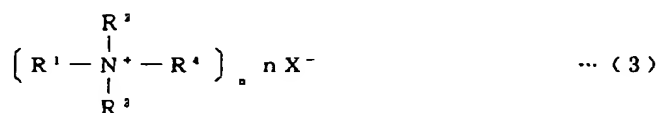
※ (iii) 色剤と正極性帯電制御剤を含んでなるトナーの外周部に、赤外光吸収剤および/または赤外光吸収剤を含むバインダ樹脂を被覆するか又は微粒子として付着させる。

(iv) バインダ樹脂として、2 級アミンおよび/または 3 級アミンおよび/または 4 級アミンの官能基を含む含アミン系官能基樹脂、および/または 4 級アンモニウム塩と、酸性官能基を含む樹脂との混合物を用い、含アミン系官能基樹脂および/または 4 級アンモニウム塩を酸性官能基を含む樹脂でブロックする。

(v) バインダ樹脂として、アミド基および/または含窒素環のペンダント基を有する熱可塑性樹脂、アミド化合物、ポリアミド樹脂、アミン変性ポリエステル樹脂、ウレタン変性ポリエステル樹脂、ジアミンで架橋したアミン変性エポキシ樹脂のうち 1 種以上を用いる。

(vi) 正極性帯電制御剤として一般式 (3)

※30 【化 2】



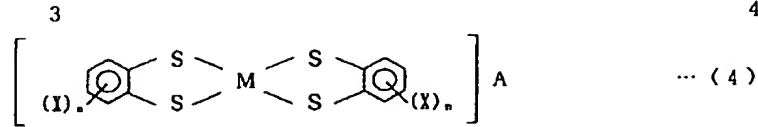
(式中、R¹ ~ R⁴ は任意のアルキル基、フェニル基又はその誘導体であり、X⁻ は一般式 (1)、(2) と同一の陰イオンである。)


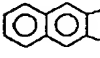

で表わされる 4 級アンモニウム塩を用いる。

(vii) 赤外光吸収剤として、一般式 (1) で表わされる化合物と一般式 (2) で表わされる化合物を併用し、かつ陰イオン X⁻ を共通にするか、または一般式 (1) で表わされる化合物を 2 種以上用いる。

(viii) 赤外光吸収剤として、一般式 (4) ~ (8) で表わされる化合物のうち 1 種以上をさらに混合して用いる。

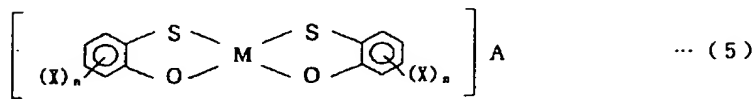
【化 3】


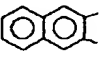



(式中、 C_6H_3 は    で示す骨格を持つ

芳香族環で、Xは水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲン化アルキルを表す。また、Sはイオウ、Mはニッケル、コバルト、白金、パラジウムをAは4級アンモニウム塩を表す。)

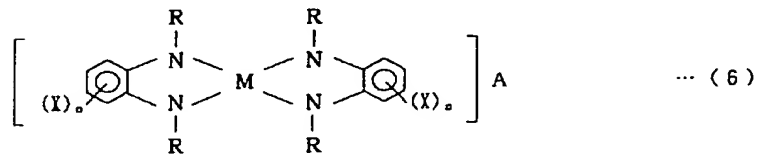
【化4】


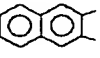



(式中、 C_6H_3 は    で示す骨格を持つ

芳香族環で、Xは水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲン化アルキルを表す。また、Sはイオウ、Oは酸素、Mはニッケル、コバルト、白金、パラジウムを、Aは4級アンモニウム塩を表す。)

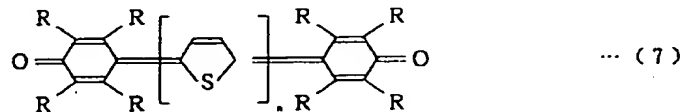
【化5】



(式中、 C_6H_3 は    で示す骨格を持つ

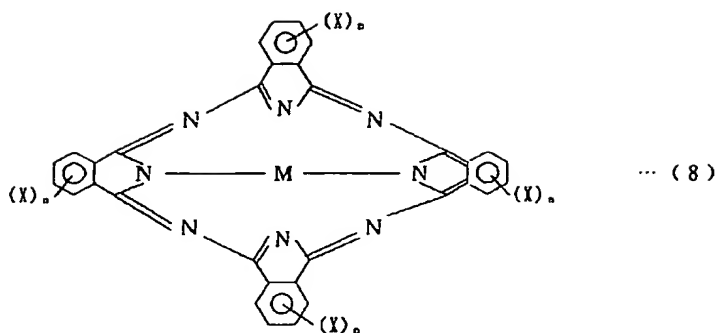
芳香族環で、Xは水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲン化アルキルを表す。また、Rは水素、アルキル、ハロゲン化アルキルを、Nは窒素、Mはニッケル、コバルト、白金、パラジウムを、Aは4級アンモニウム塩を表す。)





【化6】



(式中、Rは水素、炭素数1~4のアルキル、ハロゲン化アルキルを、Oは酸素、Sはイオウを表す。またnは正整数である。)

【化7】



(式中、 は    で示す骨格を持つ

芳香族環で、Xは水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲン化アルキルを表す。Nは窒素、Mは2価の金属原子、3～4価の置換金属原子もしくは2個の水素原子を表わす。)

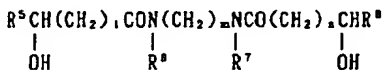
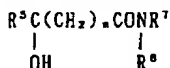
【請求項2】 前記手段(i)を採用した場合において、赤外光吸収剤と正極性帯電制御剤をそれぞれ異なるバインダ樹脂に選択的に分散又は溶融する請求項1記載のトナー。

【請求項3】 赤外光吸収剤を分散又は溶融したバインダ樹脂と正極性帯電制御剤を分散又は溶融したバインダ樹脂の溶解度パラメータが0.5以上離れている請求項2記載のトナー。

【請求項4】 正極性帯電制御剤が、4級アンモニウム塩又は融点200℃以上でゲル成分を含む含アミン系官能基樹脂である請求項1～3のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項5】 前記手段(iv)を採用した場合において、酸性官能基を含む樹脂がカルボン酸および/またはスルホン酸を有するポリエステル樹脂であり、含アミン系官能基樹脂がスチレンとアミノアクリレートとの共重合体である請求項1記載のトナー。

【請求項6】 前記手段(vi)を採用した場合において *



〔式(9)および(10)中、l, m, nは0～4の整数、R⁶～R⁸は水素、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アリール基又はハロゲン置換アリール基である。】



〔式(11)中、l, mは正の整数、R⁶～R⁷は上記定義と同じである。】

＊て、一般式(1)および/または(2)で表わされる化合物と一般式(3)で表わされる化合物の共通陰イオンが、過塩素酸イオン、フッ化ホウ素酸イオン、ヘキサフルオロ砒素酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、R⁻SO₃⁻(式中、Rは炭素数4以下のアルキル基、フルオロアルキル基又はフェニル基である)で表わされるスルホン酸イオン類のいずれかである請求項1記載のトナー。

【請求項7】 一般式(3)で表わされる4級アンモニウム塩の陰イオンと異なる陰イオンを有する別の4級アンモニウム塩を併用する請求項1又は6記載のトナー。

30 【請求項8】 前記手段(vii)を採用する場合において、一般式(1)のアミニウム塩系化合物の陰イオンが過塩素酸イオンである請求項1記載のトナー。

【請求項9】 一般式(9)～(11)で表わされるアミド化合物微粒子をトナー表面に付着させたことを特徴とするフラッシュ定着用トナー。

【化8】

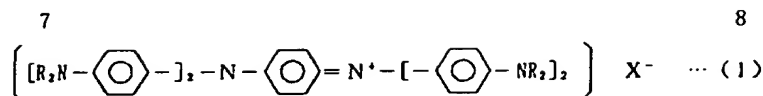
… (9)

… (10)

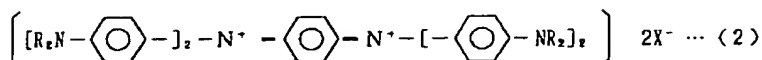
【化9】

【請求項10】 一般式(1)および/または(2)

【化10】



(式中、X⁻ は任意の陰イオン (価数も任意) である)



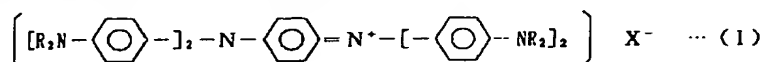
(式中、X⁻ は任意の陰イオン (価数も任意) である)

で表わされるアミニウム塩系化合物を分散または溶解した第1のバインダ樹脂と、正極性帯電制御剤を分散または溶解した第1のバインダ樹脂と異なる第2のバインダ樹脂とを準備し、これら第1及び第2のバインダ樹脂を *

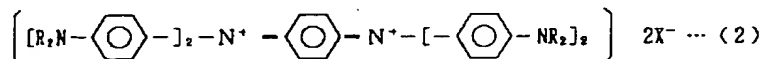
* 混練し、そして粉碎してトナーとする工程を含むことを特徴とするフラッシュ定着用カラートナーの製造方法。

【請求項11】 一般式(1)および/または(2)

【化11】



(式中、X⁻ は任意の陰イオン (価数も任意) である)



(式中、X⁻ は任意の陰イオン (価数も任意) である)

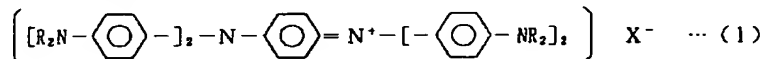
で表わされるアミニウム塩系化合物を分散または溶解した第1のバインダ樹脂の第1の微粉末と、正極性帯電制御剤または/および正極性帯電制御樹脂 (以下、正極性帯電制御剤と正極性帯電制御樹脂をあわせて正極性帯電制御剤という。) を分散または溶解した第2のバインダ樹脂および/または2級アミンおよび/または3級アミンおよび/または4級アミンの官能基を含む含アミン系官能基樹脂、および/または4級アンモニウム塩の第2の微粉末とを、液相中で数10~数万個凝集、固着させてトナーを得る工程を含むことを特徴とするフラッシュ※

※定着用カラートナーの製造方法。

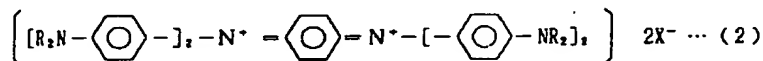
【請求項12】 第1の微粉末、第2の微粉末と共に、第1及び第2の微粉末より溶解温度の低い熱可塑性樹脂の第3の微粉末を液相中において数10~数万個凝集させた後、第1及び第2の微粉末が溶解せず第3の微粉末が溶解する温度に液相を加熱して微粉末どうしを固着させる請求項11記載の方法。

【請求項13】 一般式(1)および/または(2)

【化12】



(式中、X⁻ は任意の陰イオン (価数も任意) である)



(式中、X⁻ は任意の陰イオン (価数も任意) である)

で表わされる赤外光吸収剤と色剤と第1のバインダ樹脂を含んでなるトナーの外周部に、正極性帯電制御剤を含む第2のバインダ樹脂の微粒子を静電付着させた後、メ

カノフュージョン法で第2のバインダ樹脂をトナー表面にフィルム化する工程を含むことを特徴とするフラッシュ定着用カラートナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真法などに於いて、静電潜像を可視化するために用いられるフラッシュ定着用カラートナーおよびその製造方法に係り、更に詳しくは、アミニウム塩化合物系の近赤外光吸収剤を必須構成成分として含有するトナーの摩擦帯電特性を制御可能にしたフラッシュ定着用カラートナーおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第297691号などに記載された方式が周知であるが、これは、一般には光導電性絶縁体（フォトコンドラムなど）を利用し、コロナ放電などにより該光導電性絶縁体上に一様な静電荷を与え、様々な手段により該光導電性絶縁体上に光像を照射することによって静電潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーと呼ばれる微粉末を用いて現像可視化する。

【0003】そして必要に応じて紙等の記録媒体上にトナー画像を転写した後、加圧、加熱、溶剤蒸気、光等により該トナー画像を溶融させて、該記録媒体上に定着させ、印刷物を得るものである。これらの静電潜像を現像するトナーとしては、従来より天然または合成高分子物質よりなるバインダ樹脂中に着色剤、必要に応じて帯電制御剤などの添加剤を分散させたものを1〜30μm程度に微粉碎した粒子が用いられる。

【0004】電子写真2成分現像法では、かかるトナーは通常、鉄粉などの強磁性体、ガラスビーズなどの担体物質（キャリア）と混合され、静電潜像の現像に用いられる。キャリアとして鉄粉もしくはフェライトなどの強磁性体粒子を用いる磁気ブラシ現像法の場合、トナーとキャリアとからなる現像剤は現像装置内で混合攪拌されることにより摩擦帯電し、さらに、現像装置内のマグネットロールにより保持され磁気ブラシを形成し、該マグネットロールが回転することにより磁気ブラシが光導電性絶縁体上の潜像部分に運ばれ、帯電したトナーのみが電気的吸引力により潜像に付着することによって現像が *

*行われる。

【0005】ここで、トナーを構成するバインダ樹脂は記録媒体への定着の過程で素早く溶融し、良好な定着性を示す必要があることから、溶融粘度の低い低分子量の一般にオリゴマーと称される高分子樹脂が広く用いられている。一方、前記定着は、加圧、加熱、溶剤蒸気、光等により記録紙面上のトナーを溶融させて、記録紙に固着されることであるが、これらの定着方法の内、以下の特性を有している光定着方法が注目を集めている。

10 【0006】（1）非接触定着であるため、定着過程で画像の解像度を劣化させない。

（2）装置電源投入後の待ち時間がなく、クイックスタートが可能である。

（3）システムダウンにより定着器内に記録紙がつかっても発火しない。

（4）のり付き紙、プレプリント紙、厚さの異なる紙等、記録紙の材質や厚さに関係なく定着が可能である。

【0007】なお、光定着法として現在、最も一般的な方法としては光源としてキセノンフラッシュ光を使用するフラッシュ定着法である。キセノンフラッシュ定着法など、赤外領域の波長の発光強度が強い光源を使用する光定着方法では、トナーの光吸収能を向上させ、前記利点を有している光定着法の利用範囲を広げる工夫として、トナー中にアミニウム塩系化合物等アンモニウム化合物の赤外光吸収剤を添加する手法が特開昭61-132959号等に記載されている。

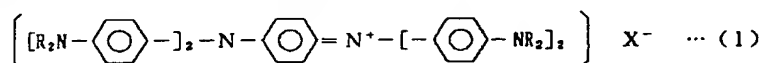
【0008】

【発明が解決しようとする課題】赤外光吸収能の高い化合物は、褐色から黒色の色相を有しているものが多いが、アミニウム塩系化合物は優れた赤外光吸収能を示すとともに、可視光領域では淡い色調を示す化合物があることから、トナー本来の色調への影響度が少なく、カラートナーの光吸収能を補うために非常に有用な化合物とされている。

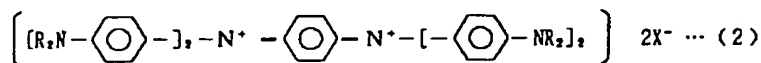
【0009】しかし、このアミニウム塩系化合物は、

【0010】

【化13】



（式中、X⁻ は任意の陰イオン（価数も任意）である）



（式中、X⁻ は任意の陰イオン（価数も任意）である）

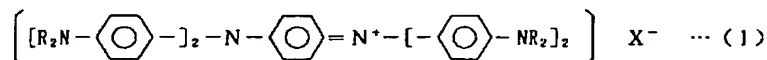
【0011】のように、対イオンを有する塩構造物質であるため、トナー中に強い極性部位（例えばジメチルア

ミノエチルメタクリレート等の第3級アミン等）や、反応性の高いイオン性化合物（例えば第4級アンモニウム

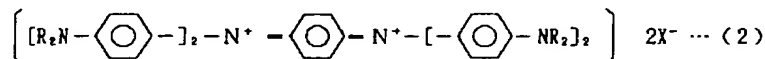
塩等)があると、アミニウム塩系化合物の対イオンが極性基による引抜きを受けたり、イオン性化合物との間で対イオン交換反応が生じたりする。

【0012】そのため、このアミニウム塩系化合物の構造変化が生じるため、該アミニウム塩系化合物の光吸収バンドがシフトし、著しい場合にはフラッシュ光領域の波長に対する光吸収能を完全に喪失してしまう問題がある。一方、前記の第4級アンモニウム塩は、無色の正極性帯電制御剤として優れた帯電制御能を有しており、カラートナーで常用されているものである。また4級アンモニウム塩を使用せずにトナーにプラス帯電性を付与する手法としては、トナーに4級アンモニウム塩以外のアミン系化合物を添加するか、バインダ樹脂にアミン系官能基を導入するか等の方法がとられるが、前述のように、これらアミン系化合物も前記アミニウム塩系化合物の構造変化を引き起こす可能性が高いものである。

【0013】以上のことから、カラートナーの光吸収能を向上させるアミニウム塩系化合物と、帯電制御能を付*



(式中、 X^- は任意の陰イオン (価数も任意) である)



(式中、 X^- は任意の陰イオン (価数も任意) である)

【0017】で表わされるアミニウム塩系化合物の赤外光吸収剤と、色剤と、正極性帯電制御剤を含んでなり、赤外光吸収剤と正極性帯電制御剤または/および正極性帯電制御樹脂 (以下、正極性帯電制御剤と正極性帯電制御剤とをあわせて単に正極性制御剤ともいう。) との反応を下記 (i) ~ (vi) のいずれかの手段により抑制するか、または赤外光吸収剤と正極性帯電制御剤との反応により低減する光吸収能および帯電制御能を下記 (vii) または (viii) の手段で補完したことを特徴とするフラッシュ定着用カラートナーを提供する。

【0018】(i) バインダ樹脂として複数種の樹脂の混合物を用い、かつ赤外光吸収剤をそのうち1部の特定樹脂中に選択的に分散または溶解させる。

(ii) 赤外光吸収剤と色剤とバインダ樹脂を含んでなるトナーの外周部に、正極性帯電制御剤および/または正極性帯電制御剤を含むバインダ樹脂を被覆するか又は微粒子として付着させる。

【0019】(iii) 色剤と正極性帯電制御剤を含んでな

* 与する4級アンモニウム塩等のアミン系化合物 (以下、帯電制御剤と呼ぶ) とを併用することができず、光吸収能に優れた良好な光定着性を示すプラス帯電性カラートナーは帯電特性に劣り、帯電特性に優れたプラス帯電性カラートナーは光定着性が劣るといった問題がある。

【0014】本発明は以上の実情を鑑みてなされたもので、トナー中でアミニウム塩系化合物と帯電制御剤を共存させつつ、アミニウム塩系化合物の構造変化を最小限に止めるようにし、トナーのフラッシュ定着性と帯電特性を併せて両立させたフラッシュ定着用トナーおよびその製造方法の提供を目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、バインダ樹脂と、下記一般式 (1) および/または (2)

【0016】

【化14】

るトナーの外周部に、赤外光吸収剤および/または赤外光吸収剤を含むバインダ樹脂を被覆するか又は微粒子として付着させる。

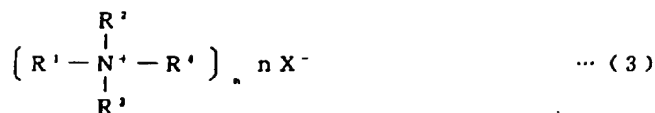
(iv) バインダ樹脂として、2級アミンおよび/または3級アミンおよび/または4級アミンの官能基を含むアミン系官能基樹脂、および/または4級アンモニウム塩と、酸性官能基を含む樹脂の混合物を用い、含アミン系官能基樹脂および/または4級アンモニウム塩を酸性官能基を含む樹脂でブロックする。

【0020】(v) バインダ樹脂として、アミド基および/または含窒素環のペンダント基を有する熱可塑性樹脂、アミド化合物、ポリアミド樹脂、アミン変性ポリエステル樹脂、ウレタン変性ポリエステル樹脂、ジアミンで架橋したアミン変性エポキシ樹脂のうち1種以上を用いる。

(vi) 正極性帯電制御剤として一般式 (3)

【0021】

【化15】



(式中、 $R' \sim R'$ は任意のアルキル基、フェニル基又はその誘導体であり、 X^- は一般式 (1)、(2) と同一の陰イオンである。)

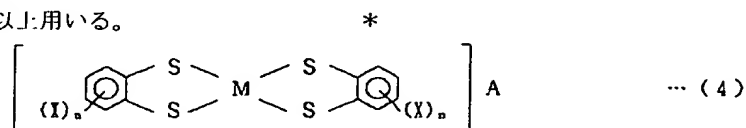
【0022】で表わされる4級アンモニウム塩を用いる。


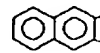

* (viii) 赤外光吸収剤として、一般式 (4) ~ (8) で表わされる化合物のうち1種以上をさらに混合して用いる。

(vii) 赤外光吸収剤として、一般式 (1) で表わされる化合物と一般式 (2) で表わされる化合物を併用しかつ陰イオン X^- を共通にするか、または一般式 (1) で表わされる化合物を2種以上用いる。

【0023】

【化16】

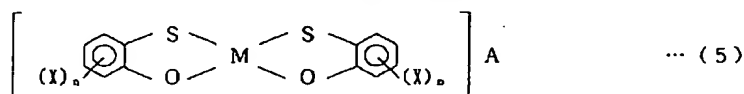



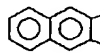

(式中、 (X)_n は    で示す骨格を持つ

芳香族環で、Xは水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲン化アルキルを表す。また、Sはイオウ、Mはニッケル、コバルト、白金、パラジウムをAは4級アンモニウム塩を表す。)

【0024】

※ ※ 【化17】

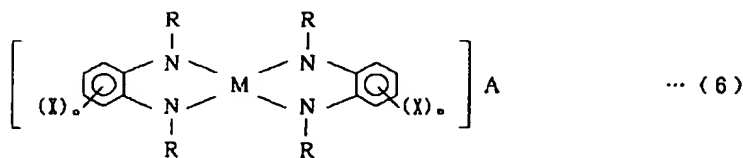



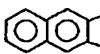

(式中、 (X)_n は    で示す骨格を持つ

芳香族環で、Xは水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲン化アルキルを表す。また、Sはイオウ、Oは酸素、Mはニッケル、コバルト、白金、パラジウムを、Aは4級アンモニウム塩を表す。)

【0025】

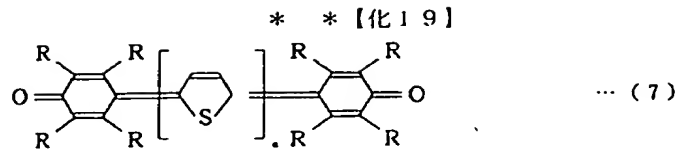
★ ★ 【化18】



(式中、 (X)_n は    で示す骨格を持つ

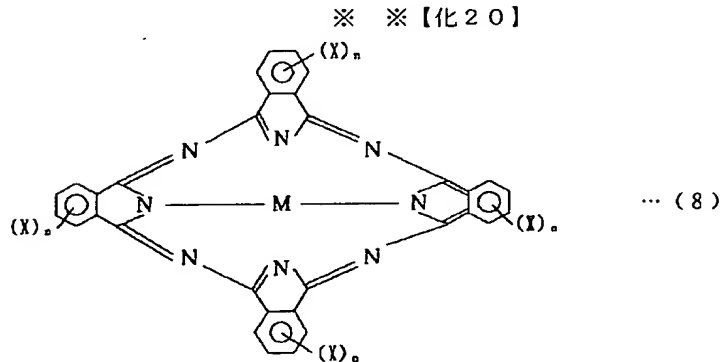
芳香族環で、Xは水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲン化アルキルを表す。また、Rは水素、アルキル、ハロゲン化アルキルを、Nは窒素、Mはニッケル、コバルト、白金、パラジウムを、Aは4級アンモニウム塩を表す。)

【0026】



(式中、Rは水素、炭素数1～4のアルキル、ハロゲン化アルキルを、
Oは酸素、Sはイオウを表す。またnは正整数である。)

【0027】



(式中、 $(X)_n$ は で示す骨格を持つ

芳香族環で、Xは水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲン化アルキルを表
す。Nは窒素、Mは2価の金属原子、3～4価の置換金属原子もしくは
2個の水素原子を表す。)

【0028】以下、具体的に説明する。本発明のトナーはフラッシュ定着用カラートナーに係り、そのためにバインダ樹脂中に、色剤と、赤外光吸収剤と、正極性帯電制御剤とを含有する。バインダ樹脂としては特に限定されず、各種の天然または合成高分子物質よりなる熱可塑性樹脂を用いることができるが、代表的には重量平均分子量5000～10万程度、融点90～140℃のエポキシ樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリブタジエン樹脂などが単独又は混合して用いられる。

【0029】色剤(着色剤)も特に限定されず、染料、顔料等のいずれでもよく、例えば、キナクリドン(赤色)、フタロシアニン(青色等)、アンスラキノ(赤色)、ビスアゾ(赤色又は黄色)、モノアゾ(赤色)、アニライド系化合物(黄色)、ベンジジン(黄色)、ハロゲン化フタロシアニン(緑色)などが用いられる。赤外光吸収剤としては、一般式(1)および(2)で表わされるアミニウム塩系化合物を用いる。これらのアミニウム塩系化合物は赤外光領域の吸収能力が高く、かつ可視光領域での色が淡いのでトナーの色調を汚染する作用が少なく、カラートナー用として好適である。一般式

30 以外の赤外光吸収剤を併用してもよい。カーボンブラックなどの黒色染料は赤外光吸収能力が高いが黒色度が強く、トナーの色調を汚すので、カラートナーには使用できない。

【0030】一般式(1)、(2)において、陰イオン X^- としては過塩素酸($CClO_4^-$)、フッ化ホウ素酸(BF_4^-)、トリクロル酢酸(CCl_3COO^-)、トリフルオロ酢酸(CF_3COO^-)、ピクリン酸($(NO_2)_3C_6H_2O^-$)、ヘキサフルオロ砒素酸(AsF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモン酸(SbF_6^-)、ベンゼンスルホン酸($C_6H_5SO_3^-$)、エタンスルホン酸($C_2H_5SO_3^-$)、燐酸(PO_4^{2-})、硫酸(SO_4^{2-})、塩素(Cl^-)の各イオンが代表的である。

【0031】正極性帯電制御剤も、現像剤の攪拌によりトナーを正に帯電させる能力があれば特に制限されないが、好適には、4級アンモニウム塩(無色)、ニグロシン染料(黒色)、トリフェニルメタン誘導体(青色)などが用いられる。その他、後出の化合物、樹脂も正極性帯電制御剤として使用できる。また、帯電制御性を調整するためにナフトーや酸亜鉛錯体(無色)、サリチル酸亜鉛錯体(無色)のような負極性帯電制御剤を併用することができる。

(1) および(2)で表わされるアミニウム塩系化合物

【0032】フラッシュ定着用カラートナーには、その他各種添加剤を添加することができるが、特にワックス類（例えば、ポリプロピレンワックスなど）、界面活性剤（例えば、シリコンワニスなど）を挙げることができる。トナーの平均粒径は一般的には1〜30 μ m程度であるが、特に限定されるわけではない。

【0033】本発明は、このようなフラッシュ定着用カラートナーにおいて、アミニウム塩系赤外光吸収剤が特に正極性帯電制御剤と反応して赤外光吸収性能が低下または失なうことを下記的手段で防止又は抑制又は補完することを特徴とするものである。

【0034】手段(i)

図1に模式的に示すように、バインダ樹脂として相溶性の乏しいバインダ樹脂1-1、1-2を混合して使用し、アミニウム塩系赤外光吸収剤2をそのうちの特定のバインダ樹脂1-1に選択的に分散又は溶解させる。特に、もう一方のバインダ樹脂1-2に正極性帯電制御剤3を選択的に分散又は溶解させる。

【0035】複数のバインダ樹脂1-1、1-2にいわゆる「海島構造」とらせ、赤外光吸収剤2を特定のバインダ樹脂1-1（又は1-2）中に選択的に存在せしめ、より好ましくは正極性帯電制御剤3をもう一方のバインダ樹脂1-2（又は1-1）に選択的に存在せしめることにより、赤外光吸収剤2と正極性帯電制御剤3との接触の機会を減らすと、これらの相互反応を防止又は抑制することができた。これによって、フラッシュ定着用カラートナーにおいて定着性と帯電特性を両立することが可能になった。

【0036】アミニウム塩系化合物は前記のように、対イオンを乱だされるとその機能を喪失するが、このような反応を引き起こす物質は、プラス帯電トナー用の帯電制御剤として多用されている4級アンモニウム塩、および含アミン系官能基樹脂、等である。本発明者等の検討によると、トナーに用いる複数種のバインダの内の1種以上のバインダを分子骨格中にアミン化合物を有する様な強い帯電特性を有する樹脂（含アミン系官能基樹脂）とし、この樹脂に正極性帯電制御剤としての機能を持たせながら、この樹脂そのものをいわゆる「海」または「島」とすることも可能である。

【0037】例えば、正極性帯電制御剤として、含アミン系官能基樹脂のゲル状樹脂で、その融点が200℃以上の樹脂を用いることができる。融点が200℃以上のゲル状樹脂を用いることがより望ましい理由は、一般的なトナー混練温度では軟化しないものを選択した方がトナー製造時におけるアミニウム塩系化合物との反応が抑えられるためである。

【0038】アミニウム塩系化合物2を分散または溶解させるバインダ樹脂1-1と、正極性帯電制御剤3を分散または溶解させるバインダ樹脂1-2との溶解度パラメータは0.5以上、望ましくは1以上はなれている必

要がある。これは、各々のバインダ樹脂1-2と1-1の相溶性が高いと、「海島構造」を採らずに両バインダ樹脂が均質に混合されるため、アミニウム塩系化合物2と正極性帯電制御剤3が近接する機会が増し、本発明の目的が達成され難くなるためである。

【0039】なお、本発明者等の検討によるとこれらの条件を満たす熱可塑性樹脂の組合わせは、ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂とスチレン-アクリル樹脂、ポリエステル樹脂とポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とスチレン-ブタジエン樹脂、エポキシ樹脂とスチレン-アクリル樹脂、エポキシ樹脂とポリアミド樹脂、エポキシ樹脂とスチレン-ブタジエン樹脂、ポリアミド樹脂とスチレン-アクリル樹脂、ポリアミド樹脂とスチレン-ブタジエン樹脂、スチレン-アクリルとスチレン-ブタジエン樹脂等の多用な組せで、このような溶解度パラメータの差を満たし、かつ、フラッシュ定着用バインダに必要とされる諸特性を満足することを見いだしている。

【0040】なお、本発明者等の検討によると、上記組合せの中で最も特性の良いものは、ポリエステル樹脂とスチレン-アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、およびスチレン、アクリレート、ブタジエンの共重合樹脂などとの組み合わせである。これは、本発明の主題とは異なるが、特開平4-56869号等で議論されているフラッシュ定着の際に、トナー粒子が溶解凝集して発生する「ボイド現象」を防止しつつ、かつ良好な定着性を維持するために必要な溶解粘弾性特性を、上記ポリエステル樹脂とスチレン-アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、およびスチレン、アクリレート、ブタジエンの共重合樹脂等との組合せを用いることにより、達成し易いことによるものである。

【0041】また、本発明者等の検討によると、アミニウム塩系化合物を分散させるバインダ樹脂としては、ポリエステル系樹脂がより望ましい。これは、前記のようなアミン化合物を含まない樹脂であっても、バインダ樹脂を構成するモノマ種によっては、その度合はアミン系化合物に比べて軽いものであるが、アミニウム塩系化合物の塩引き抜き反応を行うためである。

【0042】このような例はスチレン-アクリル樹脂等を、バインダにした場合に時折みられ、例えば、スチレン-nブチルアクリレート共重合体ではアミニウム塩系化合物との反応は見られないが、スチレン-2エチルヘキシルアクリレート共重合体ではかなり強い塩引き抜き反応が生じるなどの結果が、本発明者らの検討で得られている。

【0043】一方、ポリエステル系樹脂は、ジオール、ジカルボン酸等モノマ種や、モノマ構成比率を変更して多様なバインダ樹脂を製造し、その反応性を調査したが、一部の含窒素モノマを用いた場合を除き、アミニウム塩系化合物と反応するものは皆無であった。よって、

溶解度パラメータの異なる 2 種類の樹脂として、例えばポリエステル、スチレン-アクリルの 2 種類の樹脂を選択する場合においては、ポリエステル側にアミニウム塩系化合物を分散させ、スチレン-アクリル側に帯電制御剤を分散させることがより望ましい。

【0044】なお、本発明者等の経験によると、帯電制御剤を分散させる樹脂は、より溶解粘度の高い樹脂が望ましい。これは、溶解粘度の高い樹脂に帯電制御剤を分散させた方が、より少量の帯電制御剤の添加で所望の帯電制御効果が得られる場合が多いことによる。このような溶解粘度の高い樹脂としては、トリメリット酸やペンタエリスリトールなどの多官能酸、多官能アルコールを必須構成モノマとする架橋型ポリエステル系樹脂や、ジビニルベンゼン等を必須構成モノマとする架橋型スチレン-アクリル系樹脂などが知られている。

【0045】本発明者等の知見によると、以上の各要求を踏まえ、かつ、本発明の趣旨を満たす構成としては、アミニウム塩系化合物をポリエステル系樹脂やポリアミド系樹脂に添加するのがより望ましく、一方、正極性帯電制御剤を分散せしめる樹脂としては、該ポリエステル樹脂やポリアミド樹脂と溶解度パラメータが大きく異なる樹脂が必要なことから、本発明の効果を有効に発揮させるためには、架橋等を有して、やや高粘度樹脂の特性を示すスチレン-アクリル系樹脂やスチレン-ブタジエン系樹脂を用いることがより望ましい。

【0046】なお、本発明の実施方法であるが、まず、溶解度パラメータに差がある複数種のバインダ樹脂の内の任意の一種にアミニウム塩系化合物を、別のバインダ樹脂に対して正極性帯電制御剤を分散させる必要がある。なお、これらのバインダ樹脂にアミニウム塩系化合物や正極性帯電制御剤などの内添剤を分散させる手法としては、バインダ樹脂の重合時にこれらの内添剤を分散させる方法、バインダ樹脂を製造した後に、混練により内添剤を分散させる方法などがあり、いずれの方法を用いても本発明を実施することが可能である。

【0047】なお、樹脂重合時に内添剤を分散させる方法と混練により内添剤を分散させる手法では、内添剤の分散効率や製造コスト面から樹脂重合時に内添剤の分散を行う方が有利であるが、アミニウム塩系化合物や帯電制御剤として常用される 4 級アンモニウム塩などが耐熱性に乏しく、200℃未満の温度で特性変化が生じるため、トナー用バインダ樹脂系が限定されてしまうという問題を含んでいる。

【0048】次いで、これら必須構成成分である内添剤を含んだバインダ樹脂を組み合わせるトナー化するのであるが、この方法としては、混練・粉碎によって行う方法と、液相中での凝集・加熱によって行う方法の 2 つの方法をとることが出来る。1 つは、混練・粉碎によってトナー化する方法であるが、アミニウム塩系化合物を含有したバインダ樹脂と正極性帯電制御剤を含有したバイ

ンダ樹脂、必要に応じて色剤、ワックスなどの内添剤を混合し、ニーダー、押し出し機などを用いて上記材料を溶解混練後、ジェットミルなどの粉碎機を利用して、粉碎・分級を行うことにより所望のトナーを得ることができる。例えば、アミニウム塩系化合物を分散または溶解させる樹脂としてテレフタル酸を主要成分、ビスフェノール A アルキレンオキサイド付加物を主要ジオールとするポリエステル樹脂を用い、前記分散を混練により行い、その後、ロータリックス粉碎機を用いて、粒径 1 ~ 5 mm 程度のペレット状粉碎物を得ることにより、アミニウム塩系化合物を溶解または分散させた樹脂微粉末を得ることができる。

【0049】ただし、混練の際に、アミニウム塩系化合物を分散させたバインダ樹脂と、正極性帯電制御剤を分散させた樹脂同士の分散度が低すぎると、粉碎・分級後のトナー粒子の中に、一方の樹脂成分のみで構成されるトナーが存在するようになって好ましくなく、また、逆に混練強度が強く、両者の樹脂が良分散すると、いわゆる「海」と「島」の界面で反応するアミニウム塩系化合物と正極性帯電制御剤の比率が大きくなり、トナーが所望の光吸収能と帯電制御能を両立できなくなるため好ましくない。

【0050】このため、本発明者等の経験に基づくと両者のバインダ樹脂の混練に際しては、比較的緩やかな混練を行うことが望ましい。また、このような緩やかな混練で、色剤やワックスなどの他の内添剤の分散状態が所望の状態に達しない場合においては、バインダ樹脂に正極性帯電制御剤、もしくはアミニウム塩系化合物を分散させる時点で色剤やワックス等の他の内添剤を分散させることも可能である。

【0051】一方、液相中での凝集・加熱によってトナー化する方法は、アミニウム塩系化合物を分散または溶解させた樹脂微粉末と正極性帯電制御剤を分散または溶解させた樹脂微粉末（帯電制御性を有する樹脂微粉末でも可）を液相中に分散させ、樹脂微粉末の液相中での帯電特性を制御する等の手段により、該樹脂粉を凝集させ、更に加熱により該樹脂粉凝集体を部分溶解させて固着させることによりトナー化するものである。例えば予めアミニウム塩系化合物を分散または溶解させたバインダ樹脂の微粉末と、予め正極性帯電制御剤を分散または溶解させたバインダ樹脂の微粉末および／または、含アミン系官能基樹脂の熱可塑性樹脂の微粉末を必須構成成分とし、該樹脂微粉末を含む熱可塑性樹脂微粉末を液相中において数十〜数万粒子凝集・固着させてトナーを得ることができる。

【0052】なお、本方法によるトナーは前記の混練・粉碎法によるトナーに比べ、本発明の主題である「海」と「島」が明確に形成されるため、本発明を実施するに最も適した製造方法であるが、本製造方法の実用化を図るに際しての問題点はアミニウム塩系化合物や帯電制御

剤を分散させた微細な樹脂微粉末（1次粒子）をいかにして得るかにある。

【0053】本発明者等の検討によると、バインダ樹脂としてスチレン-アクリル系の樹脂を使用する場合、懸濁重合法や乳化重合法等の重合法を用いることにより、サブミクロン～2 μm 程度の球形粒子を得ることができ、かつ、これらの粒子のなかに帯電制御剤を含有させることが可能である。一方、スチレン-アクリル系樹脂との溶解度パラメータの差が大きい、エポキシ樹脂やポリエステル樹脂の場合は上記重合法で微細な樹脂粉末を得ることができず、かつ、アミニウム塩系化合物はこれら樹脂の重合過程では、分解反応が生じて機能喪失する。

【0054】そこで、本発明者らは、アミニウム塩系化合物を分散させる樹脂としてビスフェノールA型又はF型エポキシ樹脂や、メチル側鎖を有し不整炭素を持つ短鎖の直鎖状ジオールとテレフタル酸を主要モノマとするアモルファス状ポリエステル樹脂を使用することを見いだした。これらの樹脂は極めて粉碎効率がよく、通常のジェットミルを用いても、2 μm 以下の微細粉末を容易に得ることが可能となる。

【0055】具体的には、アミニウム塩系化合物（2）を分散または溶解させるバインダの必須構成モノマとして、不整炭素を有する炭素原子数が5以下の短鎖鎖状ジオールを30 mol%以上、テレフタル酸を30 mol%以上含むポリエステル樹脂又は、ビスフェノールA型やビスフェノールF型エポキシ樹脂を用い、該分散を混練により行い、その後、平均粒径2 μm 以下で、かつ最大粒径5 μm 以下に粉碎することにより、アミニウム塩系化合物（2）を溶解または分散させた樹脂微粉末を得る。

【0056】更に、本発明者らの検討によると、凝集・加熱によってトナー化する場合、アミニウム塩系化合物を分散したバインダ樹脂、正極性帯電制御剤を分散したバインダ樹脂以外に、さらに低融点の樹脂微粉末を添加し、この3種の樹脂を液相中で低融点の樹脂のみが溶解し、アミニウム塩系化合物を分散させたバインダ樹脂、正極性帯電制御剤を分散させたバインダ樹脂が溶解しない温度で溶解、固着させると、アミニウム塩系化合物と正極性帯電制御剤の反応が最も少なくなり、優れた光吸収能と帯電制御能を両立することが可能となる。

【0057】具体的には、予めアミニウム塩系化合物を分散または溶解させたバインダ樹脂の微粉末（第1の樹脂微粉末）と、予め正極性帯電制御剤（3）を分散または溶解させたバインダ樹脂の微粉末および/または、含アミン系官能基樹脂の熱可塑性樹脂の微粉末（第2の樹脂微粉末）および第1および第2の樹脂微粉末より溶解温度の低い第3の熱可塑性樹脂微粉末を必須構成成分とし、該樹脂微粉末を含む熱可塑性樹脂微粉末を、液相中において数十～数万粒子、凝集させた後、第1および第2の樹脂微粉末が溶解せず、第3の樹脂微粉末が溶解す

る温度に液相を加温することにより、該樹脂微粉末同士を固着させる。

【0058】手段 (ii)

まず、アミニウム塩系化合物を含有するトナーを製造し、その後、帯電制御剤または帯電制御剤を含有する樹脂粉を該トナーの外周部に付着させる（以下、「外添」という）か、もしくは、アミニウム塩系化合物を含有するトナーの表層に帯電制御剤または帯電制御剤を含有する樹脂のフィルムを形成することにより、トナー表層に帯電制御能力を、また、トナー内部に優れた光吸収能力を持たせることを可能とした。これにより、その結果として、定着性と帯電特性を両立するトナーが得られる。

【0059】外添樹脂の平均粒径は0.5 μm 以下がよい。帯電制御剤としては4級アンモニウム塩、含アミン系官能基樹脂を用いることができる。なお、トナーの表層に帯電制御能力を付与する手段として、帯電制御性に優れた樹脂粉を外添する方法、およびフィルム化の2つの方法があるが、本発明を樹脂外添で行う場合は、簡便でありコストメリットがあるなどの利点を有しているが、外添樹脂粉がアミニウム塩系化合物を含有するトナー母体の表面に両者の間の摩擦帯電の静電気力で保持されるため、両者の摩擦帯電特性が適切なレベルに存在しないと、現像器中の攪拌等のストレスを受け、外添粉がトナー表面から離脱するなどの影響を考慮する必要が生じる。このため、トナー母体粒子表層に帯電制御性に優れた樹脂フィルム層を形成する方法を採用する方がより望ましい。

【0060】トナー表層へのフィルム層の形成法としては、フィルム層の材料を溶剤に溶解し、スプレードライ等の方法でトナー母体粒子表面にコーティングする方法なども採用することも可能であるが、本願の目的に最も合致したフィルム化方法としては、メカノフュージョン法、即ち、トナー母体粒子表層にフィルム層の材料となる樹脂の微粉末を静電吸着せしめた後、機械的衝撃によりトナー表面を加熱・加圧し、その結果として、フィルム層の材料となる樹脂の微粉末を溶解させフィルム化する方法が最も適している。これは、メカノフュージョン法が溶剤等を媒介としないため、トナー母体表面の広範囲な溶解を引き起こさず、その結果として、トナー母体中のアミニウム塩とフィルム層材料中の帯電制御剤との反応が最小限に抑えられることによる。

【0061】手段 (iii)

そこで、本研究者らはこの課題を解決する手段として、トナー粒子の母体に帯電制御性を、またトナー粒子の表面に外添する熱可塑性樹脂粉末に光吸収能を持たせた機能分離型トナーとすることにより帯電制御剤とアミニウム塩系化合物の反応を防止し、かつ、帯電特性に関しては主としてトナー母体に添加した帯電制御剤の機能を生かし、また、定着工程では外添樹脂に添加したアミニウ

ム塩系化合物が良好な光吸収能を示して発熱し、その熱が外添樹脂からトナー母体へ伝熱することによりトナー全体が熔融して、優れたフラッシュ定着能を得ることが可能となることを見出した。

【0062】外添する樹脂微粉末の平均粒径は0.5 μ m以上5.0 μ m以下であることが望ましく、樹脂微粉末中のアミニウム塩系化合物の含有率が10重量%以上50重量%以下であり、かつ、トナーに対する樹脂微粉末の外添加量が2重量%以上5重量%以下であり、かつ、トナー総重量に対するアミニウム塩系化合物の含有率が0.5重量%以上であることが望ましい。これは、平均粒径が前記範囲より細かいとトナー表面に付着するアミニウム塩系化合物含有樹脂微粉末の量が少なくなり、一方、大きすぎるとトナー表面への付着が困難となるためである。また、樹脂微粉末の量および樹脂微粉末の中のアミニウム塩系化合物の添加量等については前記範囲を下回るとトナー総量に対するアミニウム塩系化合物の添加量が不十分ためトナー定着が困難となり、一方、多すぎると、トナー色調に対するアミニウム塩系化合物の色調の影響を無視しえなくなることや、樹脂微粉末の電気抵抗が低くなることにより樹脂微粉末がトナー母体に対して静電付着し難くなるためである。

【0063】また、本発明による外添用樹脂微粉末の材質はアミニウム塩系化合物との反応性がない熱可塑性樹脂であれば任意であるが、樹脂微粉末の製造法として、樹脂微粉末に対してアミニウム塩系化合物を熔融混練した後、ジェットミル粉碎などの粉碎により所望の樹脂微粉末を得る方法を探る場合には、ビスフェノールA型もしくはビスフェノールD型エポキシ樹脂、メチル側鎖を有し不整炭素を持つ短鎖直鎖状ジオール（炭素数5以下）を30 mol%以上、テレフタル酸を30 mol%以上含むアモルファス状ポリエステル樹脂が推奨される。これは、上記樹脂がアミニウム塩系化合物との反応性がなく、かつ、極めて粉碎性が良く、所望の粒径の樹脂微粉末を容易に得ることができるからである。また粉碎法以外の樹脂微粉末の製造方法としては、有機溶剤に溶解させた熱可塑性樹脂とアミニウム塩系化合物の熔融混合物をスプレードライ法により、噴霧することによっても可能である。

【0064】手段 (iv)

アミニウム塩系化合物を含有するトナーにおいて、アミニウム塩系化合物との高い反応性を有する塩基性部位を含む物質をトナー内に共存させる場合にアミニウム塩系化合物以上に該塩基性部位を含む物質との反応性の高い官能基を有する物質、例えばスルホン酸やカルボン酸を有する物質を導入することにより、該塩基性部位を含む物質のアミニウム塩系化合物に対する反応を緩和できることを見出した。

【0065】本発明の効果が発揮できる官能基としては、カルボン酸、スルホン酸などの酸性官能基等であ

り、これらの官能基を有する物質としては、ポリエステル樹脂、アクリル酸等の含カルボン酸モノマを必須モノマとするポリアクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂等を見出すことができる。本発明の効果を有効に発揮させるためには酸性官能基の酸価は30 mg/KOH以上の酸価を有している方が望ましい。

【0066】また、本発明におけるプラス帯電性付与を目的として導入する塩基性部位を含む物質としては、4級アンモニウム塩や含アミン系官能基樹脂であり、含アミン系官能基樹脂がスチレンおよび/またはアクリレートおよび/または、アミノアクリレートのいずれかを必須モノマとする共重合体等のいずれの場合にも効果を発揮するが、より優れた効果を発揮するのは、プラス帯電性付与を目的として導入する塩基性部位を含む物質として骨格中にアミノアクリレートを必須モノマとするアミン変成ポリアクリレート、アミン変成スチレン-アクリレート類である。

【0067】この場合、酸性官能基を含む樹脂の酸性官能基の当量が、含アミン系官能基樹脂のアミン当量に対して、1/2~2倍であることが望ましい。なお、本発明によるトナーはアミニウム塩系化合物、プラス帯電性を付与する樹脂および/または正帯電制御剤、酸性官能基含有バインダ樹脂、色剤等を熔融混練後、粉碎分級する常法によるトナー製造工程でも得ることが可能であるが、更に本発明の効果を有効に発揮せしめるためには、先ず、酸性官能基を含むバインダ樹脂中にプラス帯電性を付与する樹脂および/または正帯電制御剤、例えば4級アンモニウムやスチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体などのアミン系官能基を含む樹脂と熔融混練した樹脂混合物を製造した後、その樹脂混合物と色剤、アミニウム塩系化合物等を再度熔融混練する2段階混練を行う方がより効果的である。

【0068】なお、酸性官能基を含むバインダ樹脂中とプラス帯電性を付与する樹脂および/または正帯電制御剤との混合は何方か一方の樹脂を重合する過程で、他方の樹脂を添加することにより行うことも可能である。

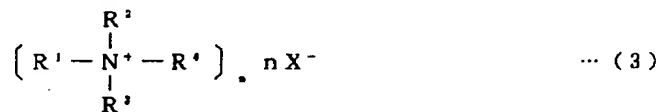
【0069】手段 (v)

特定の化学構造を有するバインダ樹脂は、ゆるやかなプラス帯電性を示し、かつ、アミニウム塩系化合物の光吸収特性および帯電付与特性を損なわないことを見出した。本発明によるバインダ樹脂は、スチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体などに代表される脂肪族系3級アミンや4級アンモニウム塩と比較して、塩基性がやや弱い場合アミニウム塩系化合物の塩引き抜き反応を起こし難く、かつ、アミニウム塩系化合物のプラス帯電特性を補うにたるプラス帯電を有するものである。上記特性を満たすバインダ樹脂は、イミダゾール環、ピリミジン環、ピロリドン環、ピラゾール環、ピロリン環、ピロール環などの含窒素環状構造および/または $-RCONH_2$ (Rはベンゼン環または炭素数0~2脂

肪族炭化水素)で示されるアミド基がバイнда分子鎖にペンダント状に配位している構造をとる熱可塑性樹脂の中に見いだすことができる。このような構造を有し、かつ、トナー用バイнда樹脂として求められる熱溶融特性やレオロジー特性を満足する熱可塑性樹脂は、ビニルピロリドン等の含窒素環状構造を有するビニル系モノマおよび/またはアクリルアミド系モノマを必須構成モノマとしたスチレンおよびスチレン-アクリレート共重合体として得ることができる。

【0070】前記アクリルアミド系モノマおよび含窒素環状構造を有するモノマの共重合比は10 mol%以上20 mol%以下であることが望ましい。これは、共重合比が10 mol%未満であるとバイнда樹脂が所望のプラス帯電特性を示さないケースがあり、また、20 mol%を越えると、このようなモノマを多用しつつトナー用バイнда樹脂として求められる熱溶融特性やレオロジー特性を満足することが困難になるとともに、まれに、アミニウム塩系化合物に対しての塩引き抜き反応の程度が許容限界を越える場合が生じることがあるからである。

【0071】また、ゆるやかなプラス帯電性を示し、かつ、アミニウム塩系化合物の光吸収特性および帯電付与特性を損なわないバイндаとしては、前記アミド基や含窒素環のペンダント構造を有するバイнда以外にも、アミドモノマやポリアミド樹脂などのアミド系樹脂、含アミノジカルボン酸もしくは含アミノジオールを必須構成モノマとするアミン変成ポリエステル樹脂、(より特定的には、15以上の酸価を持つポリエステル樹脂に対し、そのカルボン酸末端の10~30%をモノアミンに*



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は任意のアルキル基、フェニル基又はその誘導体であり、 X^- は一般式(1)、(2)と同一の陰イオンである。)

【0075】で表わされる4級アンモニウム塩を用いる。この結果、アミニウム塩系化合物と帯電制御剤の構造変化は生ぜず、アミニウム塩系化合物や帯電制御剤は本来の機能を維持し、定着性と帯電特性を両立するトナーが得られる。赤外光吸収能が高く、かつ、可視光領域の色調が淡いアミニウム塩系化合物としては、過塩素酸塩、フッ化ホウ素酸塩、ヘキサフルオロ砒素酸塩、ヘキサフルオロアンチモン酸塩、アルキルスルホン酸塩類が見いだされている。一方、帯電制御能力の高い4級アンモニウム塩として常用されているものは、スルホン酸塩系4級アンモニウム塩やモリブデン酸塩系4級アンモニウム塩である。アミニウム塩系化合物の光吸収能、4級アンモニウム塩の帯電制御能力の両方に優れた特性を発揮する陰イオン種としてはスルホン酸塩イオンおよびモリブデン酸イオンの陰イオンを見いだしている。

*によるアミド封止、またはジアミンによる架橋を施したアミン変成ポリエステル)、末端の水酸基をイソシアネート等によりウレタン封止したウレタン変成ポリエステル樹脂(より特定的には、10以上のOH価を持つポリエステル樹脂に対し、そのアルコール末端の20%以上をウレタン封止したウレタン変成ポリエステル樹脂)、ジアミンの両末端がエポキシ樹脂の水酸基と反応して架橋したアミン変成エポキシ樹脂などが見い出されている。

【0072】アミドモノマをバイндаにする場合は、熱溶融特性と感光ドラムに対する耐フィルミング性を両立するために分子量500~3000程度の化合物を使用することが望ましい。なお、ポリエステル樹脂は一般的にマイナス帯電特性を有しているため、含アミノモノマを使用することでプラス帯電性を付与し、かつ、本発明の要件を満たすためには、含アミノモノマの共重合比は10 mol%以上30 mol%以下が望ましく、ウレタン変成ポリエステル樹脂の場合は、OH価が10以上のポリエステル樹脂のアルコール末端の20%以上をウレタン封止することが望ましい。

【0073】手段(vi)

塩交換反応を防止するため、4級アンモニウム塩などの塩構造を有する帯電制御剤を用いる場合、アミニウム塩系化合物を構成する陰イオンと塩構造を有する帯電制御剤を構成する陰イオンを共通イオンとした。すなわち、正極性帯電制御剤として一般式(3)

【0074】

【化2.1】

また、過塩素酸イオン、フッ化ホウ素酸イオンを陰イオン種とした場合も比較的良好な特性をしめすが、過塩素酸イオン、フッ化ホウ素酸イオンをイオン種とした場合は、4級アンモニウム塩側の帯電制御能力、特に帯電立ち上がり能力にやや改善の余地が残されている。そこで、高度な帯電制御機能が要求されるトナーにおいて、共通陰イオン種として過塩素酸イオン、フッ化ホウ素酸イオンを選択する場合は、帯電制御剤として極微量のスルホン酸塩系4級アンモニウム塩やモリブデン酸塩系4級アンモニウム塩を併用することにより、優れた性能が得られることを確認している。なお、この場合、アミニウム塩系化合物の陰イオンと異なる陰イオンを有する4級アンモニウム塩を使用すると、前記塩交換反応が生じる危険は存在するが、陰イオンの異なる4級アンモニウム塩の添加量がアミニウム塩系化合物の添加量の1/

5 当量以下であると、アミニウム塩系化合物の一部は機能喪失するものの、トナー全体での赤外光吸収能力はさほど低下せず、優れた帯電制御機能と赤外光吸収能を両立させることが可能となる。

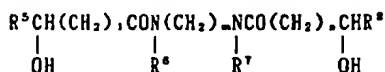
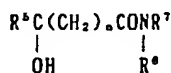
【0076】また、バインダ樹脂やその他の添加物としてアミン系化合物を併用して、トナーの帯電制御機能の改善を図ることも可能である。この場合のアミン系化合物もアミニウム塩系化合物のイオン引き抜き反応を起こす可能性を有しているが、上記のスルホン酸塩系4級アンモニウム塩やモリブデン酸塩系4級アンモニウム塩と同じく、トナー中に存在するアミン系化合物の量がアミニウム塩の添加量の1/5当量以下であると、トナー全体での赤外光吸収能力はさほど低下せず、アミン基の存在によりトナーの帯電制御機能が向上し、優れた帯電制御機能と赤外光吸収能を両立させることが可能となる。

【0077】手段 (vii)

本発明者らは研究によると、一般式(1)で示される化合物と一般式(2)で示される化合物を比較すると、一般式(2)の化合物は一般式(1)で示される化合物に比べて、プラス帯電性が高くかつ光吸収能が高いという利点を有している反面、色合いがやや濃いという問題を抱えており赤外光吸収剤として一般式(2)で示される化合物のみを使用すると、カラートナーの色調がややくすむ傾向が見られた。そこで、本発明者らは、一般式

(1)で示される化合物と一般式(2)で示される化合物をブレンドして使用することにより、帯電能力、光吸収能力、色調を満足するものが得られることを見いだした。

【0078】なお、本発明者らの検討によると、カラートナーへの影響を防止するためには、一般式(1)と一般式(2)とのブレンド比率は、一般式(1)の化合物(1価)を60~80重量%、一般式(2)の化合物(2価)を20~40重量%とすることが望ましい。また、本発明者らは、アミニウム塩系化合物は陰イオン種によりその帯電能、可視領域での色調、光吸収能、帯電制御剤との反応性が若干異なり、これらを適時併用して用いることにより、前記一般式(1)と一般式(2)の化合物を併用して用いる場合と同じく、帯電能力、光吸収能力、色調を満足するトナーが得られることを見いだしている。



【0084】【式(9)、(10)中、l, m, nは0~4の整数、R⁵~R⁸は水素、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アリール基又はハロゲン置換アリール

*【0079】手段 (viii)

本発明者らは研究によると、一般式(1)で示される化合物と一般式(2)で示されるアミニウム塩系化合物と一般式(4)~(8)で示される芳香族ジチオールおよびメルカプトフェノールおよびジアミン系金属錯体のアンモニウム塩やポリエニリデンビスベンゾキノロン類、フタロシアン系などの赤外光吸収能を有する化合物を併用することにより、トナーに4級アンモニウム塩系帯電制御剤を添加した場合において、4級アンモニウム塩系帯電制御剤と反応しない一般式(4)~(8)で表す化合物が、4級アンモニウム塩との反応により喪失したアミニウム塩系化合物の光吸収能を補うため、良好な光吸収能をカラートナーに付与することが可能であることを見いだした。

【0080】なお、一般式(4)の化合物はジチオール系、一般式(5)の化合物はメルカプトフェノール、メルカプトナフトール系、一般式(6)の化合物はジアミン系、一般式(7)の化合物はポリエニリデンビスベンゾキノロン系、一般式(8)の化合物はフタロシアン、ナフタロシアン系である。併用する赤外光吸収剤として芳香族ジチオールおよびメルカプトフェノールおよびジアミン系金属錯体のアンモニウム塩やポリエニリデンビスベンゾキノロン類を使用する場合においては、発生する定着臭やカラートナーの色調への影響を許容範囲内に止めるためには、併用する赤外光吸収剤の含有量は1重量%以下、望ましくは0.5重量%以下である必要がある。

【0081】一方、併用する赤外光吸収剤としてフタロシアン系化合物を使用する場合においては定着臭はさほど問題とはならないが、これらフタロシアン系化合物の可視領域での色調は、強い青色~緑色である場合が多く、トナーに少量添加した場合においても、トナー色調に与える影響が大きいため、赤色や黄色トナーなど、フタロシアン系化合物固有の色調と異なる色調のトナーへ添加する場合は、やはり含有量を1重量%以下、望ましくは0.2重量%以下に抑える必要がある。

【0082】本発明の好ましい実施態様において、さらに、一般式(9)~(11)で表わされるアミド化合物微粒子をトナー表面に付着(外添)させる。

【0083】

【化22】

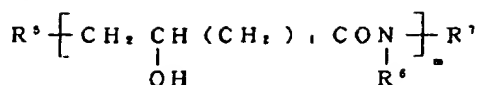
... (9)

... (10)

基である。]

【0085】

【化23】



【0086】〔式(11)中、 l 、 m は正の整数、 $R^5 \sim R^7$ は上記定義と同じである。〕

分子構造中に水酸基を有するアミド化合物粉末をトナーにたいして適量外添することにより、トナーブロッキングや感光ドラムに対するフィルミング発生などの副作用を発生させることなく、トナーのフラッシュ定着性を向上させることができることを見いだした。

【0087】この効果を示すメカニズムとして次の様な現象が生じるものと推定している。まず、このトナーではトナー全体の熔融にやや先んじて外添樹脂であるアミド化合物が熔融する。熔融したアミド化合物は、分子構造中にアミド基(含むアミド結合)や水酸基などの極性の大きな部位を有しており、紙の繊維に大して高い親和性を有しており、また、トナーを構成するバインダ樹脂よりも融点が低く、かつ熔融粘度が低いため、素早く紙の繊維間に浸透する。この効果により、紙の繊維に対する熔融したバインダ樹脂の濡れ性が高まり、やや熔融粘度の高いバインダ樹脂(トナー母体)も紙の繊維間に浸透して強固な定着性が発揮される。このため、トナーの光吸収量が充分ではなく、バインダ樹脂が低温のため熔融粘度が高い状態でも良好な定着性が付与できる。

【0088】このような特性を示すアミド化合物はヒドロキシ脂肪酸モノアミド、ヒドロキシ脂肪酸ビスアミド類、および、低分子量のヒドロキシ基含有のポリアミドオリゴマー等の中から見いだすことができる。なお、アミド化合物の重量平均分子量は500以上、3000以下であること望ましい。これは、分子量がこの範囲を下回るとアミド化合物が軟質となるためドラムフィルミングが発生し易く、一方、3000以上であると熔融時の粘度が高い場合が多く、効果を発揮しにくいためである。

【0089】また、効果を良好に発揮させるためには、アミド樹脂がトナー母体より早く熔融する必要がある、かつ、熔融時の粘度が低いことが必要となる。このため外添するアミド化合物の熔融温度はトナー母体を形成するバインダ樹脂の熔融温度より10℃以上低く、かつ、記録紙近傍の熔融トナーの熔融温度領域である。100～150℃の領域での熔融粘度がトナー母体を形成するバインダ樹脂の熔融粘度より低くなる必要がある。

【0090】なお、アミド化合物をトナーに対して内添(バインダ樹脂と共に熔融混練する)したトナーにおいても同様な効果を得ることは可能であるが、この場合においては、アミド化合物は少なくとも5重量%以上、望ましくは20重量%以上の添加が必要となる。しかしながら、用いるアミド化合物は比較的軟質で脆い化合物が多く、このような特性を有するアミド化合物を大量にト

ナーに添加すると、長期にわたって印刷を行うと感光ドラム上にアミド化合物の薄膜が形成される、いわゆるドラムフィルミングが発生し、地かぶりなどの印字障害の原因となる。長期にわたる使用に際してもドラムフィルミングの発生を防止するためには、トナー総量中のアミド化合物の量は少なくとも2重量%以下、望ましくは1重量%以下である必要がある。このようなアミド化合物の添加量で、前記の良好な定着効果を発揮させるには、アミド化合物は外添によりトナーに添加する方が望ましい。

【0091】また、外添するアミド化合物の粒径は平均2μm以下かつ最大粒径が5μm以下であることが望ましい。これは、外添するアミド化合物の粒径が前記範囲を越えると、トナー表面に均質に付着しなくなりトナーから離脱しやすくなるため、現像器中でアミド化合物が蓄積する等の問題が生じやすくなるためである。なお、この態様は、手段(i)～(viii)と併合する場合のみならず、いかなるフラッシュ定着用トナーにも有効であることが留意される。

【0092】トナーの製造方法

上記各手段の夫々において説明した本発明のフラッシュ定着用カラートナーの製造方法は、一般的製法および特殊な製法のいずれも、本発明によって提供されるものである。その具体的な説明は前記の通りであり、繰り返さないが、特に特許請求の範囲に記載した製法は独特のものである。

【0093】

【実施例】以下に更に詳細な実施例を示し、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。

【0094】

赤外光吸収剤添加バインダ樹脂の光吸収波長測定

フラッシュ定着用キセノンランプの最も強い発光波長は800～1000nmである。そこで、一般式(1)で表わされ陰イオンが過塩素酸イオンであるアミニウム塩系化合物(以下の実施例では特記しない限り、このアミニウム塩系化合物を用いた。)を1wt%添加した各種樹脂について、評価樹脂粉末とアミニウム塩系化合物をステンレスシャーレ中に入れ150℃のホットプレート上で緩やかに熔融混合し(この際、色調を確認)混合後の樹脂を放冷後、薄膜フィルムに切りだし赤外吸光度計で光吸収特性を調査した。

【0095】結果を表1に示す。

【0096】

【表1】

表 1

樹脂名 (いずれもアミニウム塩系化合物 1%添加済)	800~1000nm での光吸収率	色調
〔ベース〕 ①ポリエステル樹脂 ②ポリエステル樹脂 + 4級アンモニウム塩 1%添加	92~95%吸収 15~20%吸収	薄緑色 褐色
〔アミン樹脂〕 ③メチルメタクリレート(66mol%) - ジメチルアミノエチルメタクリレート(34mol%) ④メチルメタクリレート(80mol%) - ジメチルアミノエチルメタクリレート(20mol%) ⑤スチレン(70mol%) - ジメチルアミノエチルメタクリレート(30mol%) ⑥スチレン(80mol%) - ジメチルアミノエチルメタクリレート(20mol%) ⑦スチレン(90mol%) - ジメチルアミノエチルメタクリレート(10mol%)	35~50%吸収 40~60%吸収 30~40%吸収 30~40%吸収 45~60%吸収	褐色 褐色 褐色 褐色 茶色
〔環状含窒素樹脂〕 ⑧スチレン(80mol%) - ビニルピロリドン(20mol%) ⑨メチルメタクリレート(85mol%) - ビニルピリジン(15mol%)	66~80%吸収 70~84%吸収	薄緑色 薄緑色
〔アミド系〕 ⑩スチレン(80mol%) - ジメチルアクリルアミド(20mol%) ⑪スチレン(35mol%) - ジメチルアクリルアミド(35mol%) - メチルメタクリレート(30mol%) ⑫プロピレンビスヒドロキシアラキン酸アミド	82~90%吸収 85~92%吸収 92~98%吸収	薄緑色 薄緑色 薄緑色
〔一般スチレン-アクリル〕 ⑬スチレン(75mol%) - 2エチルヘキシルアクリレート(25mol%) ⑭スチレン(75mol%) - nブチルアクリレート(25mol%)	70~80%吸収 77~88%吸収	薄緑色 薄緑色
〔その他〕 ⑮末端ウレタン封止ポリエステル ⑯ビリジン環含有ポリエステル(構造不明) ⑰末端アミド封止ポリエステル(推定アミド含有 5mol%) ⑱末端アミド封止ポリエステル(推定アミド含有 15mol%) ⑲末端アミド封止ポリエステル(推定アミド含有 25mol%) ⑳Nアミノエチルピペラジン架橋エポキシ ㉑メタキシレンジアミン架橋エポキシ	75~85%吸収 88~94%吸収 - - - - 85~92%吸収	薄緑色 薄緑色 薄緑色 茶緑 茶色 薄緑色 薄緑色

【0097】手段(i)

〔実施例1〕一方のバインダ樹脂1-1として、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を主要ジオール成分とし、テレフタル酸を主要ジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂を用い、これに対して一般式(1)で表わされ、陰イオンが過塩素酸イオンであるアミニウム塩系化合物2を2%添加し、溶融混練する。この混練生成物をAと呼ぶ。

【0098】次にバインダ樹脂1-2としてスチレン-アクリル樹脂(スチレン-メチルメタクリレート-nブチルメタクリレート共重合体)を用い、正極性帯電制御剤3として4級アンモニウム塩を1%添加し、さらに着色剤4としてブロム化銅フタロシアニンを2%、定着助剤5としてポリプロピレンワックスを1%添加し溶融混練する。この混練生成物をBと呼ぶ。

【0099】なお、使用したポリエステル樹脂とスチレン-アクリル樹脂の溶解度パラメータの差を算出したところ、その値は約0.8程度であった。次いで、その後、混練生成物Aと混練生成物Bの粗粉砕物を7:3の比率でブレンドした後、更に溶融混練し、その後、粉砕*

*分級することによりトナーCを得た。このトナーCをフエライトキャリアと組み合わせて現像剤化し、商品番号がF6718Kのプリンタ(富士通製)に搭載し、フラッシュ定着性と高温高湿環境での帯電能力を調査した。

【0100】その結果、定着率90%(テープ剥離試験)の優れた定着性を示した。また、帯電能力に関しては現像剤35℃、80%RH下の環境に12時間暴露した後、同環境下で3分間、現像器攪拌を行ったところ、3分間の攪拌で、常温常湿状態での帯電量の約80%までの帯電回復(以下、この値を帯電回復率と呼ぶ)を示し、優れた帯電能力を有していることが確認された。

40 【0101】なお、本実施例で用いたポリエステル樹脂の代わりに、ポリエステル系樹脂および/または、ポリアミド系樹脂、スチレン-アクリル樹脂の代わりにスチレン-ブタジエン樹脂を用いても、本実施例と同等の効果を得ることができる。ポリエステル樹脂とスチレン-アクリル樹脂以外のバインダ樹脂の組み合わせでの効果を下記表に示す。

【0102】

バインダ樹脂1-1	バインダ樹脂1-2	定着率%	帯電回復率%
ポリエステル	スチレン-アクリル	90	80

33			34
ポリエステル	スチレン-アクリル	85	95
ポリエステル	スチレン-ブタジエン	80	95
エポキシ	スチレン-アクリル	100	80
ポリアミド	スチレン-アクリル	75	80

【0103】〔実施例2〕バインダ樹脂1-1として、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を主要ジオール成分とし、テレフタル酸を主要ジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂を用い、これに対してアミニウム塩系化合物を2%、ブROM化銅フタロシアニンを2%、ポリプロピレンワックスを1%添加し熔融混練する。この混練生成物をIと呼ぶ。

【0104】この混練生成物Dと、ジメチルアミノエチルメタクリレートを必須構成モノマとするアミン変成スチレン-アクリルのバインダ樹脂1-2を、9:1の比率で熔融混練後、粉碎分級することによりトナーEを得た。このトナーEを実施例1に示す同様な方法で、定着性、帯電能力を調査したところ定着率85%、帯電回復率70%の優れた特性が得られた。

【0105】〔実施例3〕実施例2におけるアミン変成スチレン-アクリル樹脂が、融点200℃以上のサブミクロン粒径の微粒子である以外は実施例と同様にしてトナーFを得た。このトナーFを実施例1に示す同様な方法で、定着性、帯電能力を調査したところ定着率80%、帯電回復率90%の優れた特性が得られた。

【0106】〔実施例4〕実施例2で形成した混練生成物Dと樹脂合成時に4級アンモニウム塩を2%添加した樹脂スチレン-アクリル樹脂（スチレン-nブチルアクリレート共重合体）を7:3の比率で熔融混練後、粉碎分級することによりトナーGを得た。このトナーGを実施例1に示す同様な方法で、定着性、帯電能力を調査したところ定着率85%、帯電回復率70%の優れた特性が得られた。

【0107】〔実施例5〕ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量900）に対して、アミニウム塩系化合物を3%熔融混練後、ジェットミルで2μm以下に微粉碎し、粉碎生成物Hを得た。また、乳化重合法により、4級アンモニウム塩を含有したスチレン-nブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体のサブミクロン粒径の球形樹脂を得た。これらの樹脂および粉碎生成物H、ブROM化銅フタロシアニンを加圧水相中で120℃に加温し、凝集し、固着させてトナーIを得た。

【0108】このトナーIを実施例1に示す同様な方法で、定着性、帯電能力を調査したところ定着率90%、帯電回復率70%の優れた特性が得られた。

【0109】〔実施例6〕実施例5で形成したビスフェノールA型エポキシ樹脂を1、2-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、テレフタル酸を必須構成モノマーとする重量平均分子量約6000のポリエステル樹脂に変更する以外は実施例5と同様にしてトナーJを得た。

【0110】このトナーJを実施例1に示す同様な方法で、定着性、帯電能力を調査したところ定着率90%、帯電回復率75%の優れた特性が得られた。

【0111】〔実施例7〕融点90℃のスチレン-nブチルアクリレート樹脂を30重量部添加し、かつ、加温温度を90℃とする以外は、前記実施例6と同様にしてトナーKを得た。このトナーKを実施例1に示す同様な方法で、定着性、帯電能力を調査したところ定着率100%、帯電回復率85%の優れた特性が得られた。

【0112】〔比較例1〕バインダ樹脂として、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を主要ジオール成分とし、テレフタル酸を主要ジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂を用い、これに対してアミニウム塩系化合物2%、ブROM化銅フタロシアニン2%、ポリプロピレンワックス1%添加し熔融混練し、その後、粉碎分級することによりトナーLを得た。

【0113】このトナーLを実施例1に示す同様な方法で、定着性、帯電能力を調査したところ定着率100%であったが、帯電回復率は30%以下となり、本比較例では正極性帯電制御剤が添加されていないため、帯電能力は極めて低いものであった。

【0114】〔比較例2〕正極性帯電制御剤として化学式 $[(C_{14}H_{29})_2(CH_3)_2N^+]_4Mo_8O_{26}^{4-}$ で表わされる4級アンモニウム塩を1%添加したことを除いては比較例1と同様にしてトナーMを得た。このトナーMを実施例1に示す同様な方法で、定着性、帯電能力を調査したところ定着率20%以下、帯電回復率は40%以下となり、光吸収性、帯電特性のいずれも低く、さらにトナーの色調も色剤の有する色調の緑色から褐色に変色した。

【0115】本比較例では、複数のバインダ樹脂でなく単独のバインダに正極性帯電制御剤とアミニウム塩系化合物を添加したために、上記のような不都合な結果となった。

【0116】〔比較例3〕前記実施例1と同様にして混練生成物Aを得た。更に、メタアクリル酸を必須構成モノマーとするカルボン酸変成スチレン-アクリル樹脂を用い、正極性帯電制御剤として4級アンモニウム塩を1%添加し、さらに色剤としてブROM化銅フタロシアニンを2%、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%添加し熔融混練する。この混練生成物をNと呼ぶ。なお、使用したポリエステル樹脂とカルボン酸変成スチレン-アクリル樹脂の溶解度パラメータの差を算出したところ、その値は0.2程度であった。混練生成物Aと混練生成物Nを8:2の比率で熔融混練後、粉碎分級することによりトナーOを得た。

【0117】このトナーを実施例1に示す同様な方法で、定着性、帯電能力を調査したところ、定着率45%、帯電回復率60%であり、目標性能には達しなかった。また、トナーO中の混練生成物Aと混練生成物Nの分散状態を調査したところ、完全相溶はしていないものの明確な「海島構造」の構成はみられなかった。

【0118】〔比較例4〕アミニウム塩系化合物を分散する樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂をビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を主要ジオール成分とし、テレフタル酸を主要ジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂を用いる以外は実施例5と同様にしてトナーの製造を試みた。

【0119】しかし、比較例4でアミニウム塩系化合物を分散した樹脂は、通常のジェット粉砕では粒径4~6 μ m程度までしか粉砕できず、この粉砕生成物を用いて、水相中で凝集・固着させて10~12 μ m程度のトナーを得ることは不可能であった。

【0120】手段(ii)

〔実施例8〕比較例1のトナーLにジビニルベンゼン-スチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体樹脂粉末（共重合比；ジビニルベンゼン：スチレン：ジメチルアミノエチルメタクリレート=5：75：20／平均粒径0.1 μ m）を2wt%、ヘンシェルミキサを用いて混合撹拌することにより、ジビニルベンゼン-スチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体樹脂粉末を外添したトナーPを得た。

【0121】メチルメタクリレートでコーティングを施したMn-Zn系フェライトキャリアと組み合わせた帯電量を測定したところ、トナーPの常温常湿環境での帯電量は20 μ C/gであった。次いで、35℃、80%RH下の環境に現像剤を12時間暴露した後、同環境下で3分間、現像器撹拌を行ったところ、3分間の撹拌で、常温常湿状態での帯電量の約75%までの帯電回復（以下、この値を帯電回復率と呼ぶ）を示し、優れた帯電能力を有していることが確認された。

【0122】また、前記メチルメタクリレートコートフェライトキャリアとトナーPを組み合わせてF6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、印刷特性を調査したところ、10万シートにわたって、優れた印刷特性を示した。

【0123】〔実施例9〕 $[(C_{14}H_{29})_2(CH_3)_2N^+]_4Mo_8O_{26}^{4-}$ の化学式で示される4級アンモニウム塩を重合過程で取り込ませたスチレン-nブチルアクリレート共重合体樹脂粉末（共重合比；スチレン：nブチルアクリレート=75：25／平均粒径0.1 μ m）を2wt%、比較例1のトナーLに対してヘンシェルミキサを用いて混合撹拌することにより、外添してトナーQを得た。

【0124】メチルメタクリレートでコーティングを施したMn-Zn系フェライトキャリアと組み合わせて帯

電量を測定したところ、トナーQの常温常湿環境での帯電量は22 μ C/gであった。次いで、35℃、80%RH下の環境に現像剤を12時間暴露した後、同環境下で3分間、現像器撹拌を行ったところ、3分間の撹拌で、常温常湿状態での帯電量の約90%までの帯電回復を示し、優れた帯電能力を有していることが確認された。

【0125】また、前記メチルメタクリレートコートフェライトキャリアとトナーQを組み合わせてF6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、印刷特性を調査したところ、10万シートにわたって、優れた印刷特性を示した。

【0126】〔実施例10〕実施例2で使用した4級アンモニウム塩含有スチレン-nブチルアクリレート共重合体樹脂粉末（共重合比；スチレン：nブチルアクリレート=75：25／平均粒径0.1 μ m）を4wt%、比較例1のトナーLに対して添加し、ハイブリダイザー（奈良器械製）に投入して、加圧・衝撃を加えることによりトナーLの表面を4級アンモニウム塩含有スチレン-nブチルアクリレート共重合体樹脂で被覆したトナーRを得た。

【0127】メチルメタクリレートでコーティングを施したMn-Zn系フェライトキャリアと組み合わせて帯電量を測定したところ、トナーRの常温常湿環境での帯電量は25 μ C/gであった。次いで、35℃、80%RH下の環境に現像剤を12時間暴露した後、同環境下で3分間、現像器撹拌を行ったところ、3分間の撹拌で、常温常湿状態での帯電量の約85%までの帯電回復を示し、優れた帯電能力を有していることが確認された。

【0128】また、前記メチルメタクリレートコートフェライトキャリアとトナーRを組み合わせてF6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、印刷特性を調査したところ、10万シートにわたって、優れた印刷特性を示した。

【0129】〔実施例11〕比較例1のトナーLに対して、スチレン-メチルメタクリレート-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体樹脂粉末（共重合比；スチレン：メチルメタクリレート：ジメチルアミノエチルメタクリレート=75：10：15／平均粒径0.1 μ m）を4wt%添加し、実施例10と同様にして、スチレン-メチルメタクリレート-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体樹脂で表層を被覆したトナーSを得た。

【0130】メチルメタクリレートでコーティングを施したMn-Zn系フェライトキャリアと組み合わせて帯電量を測定したところ、トナーSの常温常湿環境での帯電量は22 μ C/gであった。次いで、35℃、80%RH下の環境に現像剤を12時間暴露した後、同環境下で3分間、現像器撹拌を行ったところ、3分間の撹拌

で、常温常湿状態での帯電量の約90%までの帯電回復を示し、優れた帯電能力を有していることが確認された。

【0131】また、前記メチルメタクリレートコートフェライトキャリアとトナーSを組み合わせてF6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、印刷特性を調査したところ、10万シートにわたって、優れた印刷特性を示した。

【0132】〔比較例5〕比較例1で例示したトナーLについて、メチルメタクリレートでコーティングを施したMn-Zn系フェライトキャリアと組み合わせて帯電量を測定したところ、常温常湿環境での帯電量は $12\mu\text{C/g}$ であった。次いで、 35°C 、80%RH下の環境に現像剤を12時間暴露した後、同環境下で3分間、現像器攪拌を行ったところ、3分間の攪拌で、常温常湿状態での帯電量の約40%であり、帯電回復し難いことが判明した。

【0133】また、前記メチルメタクリレートコートフェライトキャリアとトナーLを組み合わせてF6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、印刷特性を調査したところ、常温環境下での連続ランニング試験においては、10万シートにわたって優れた印刷特性を示したものの、2日以上プリンタを停止した後の再駆動時や高温高湿環境下でのランニング試験においては、現像剤の帯電量が十分に回復しないことに基づく、地かぶりや過剰現像が生じ、満足する印刷特性は得られなかった。

【0134】〔比較例6〕外添する樹脂微粉末をスチレン-メチルメタクリレート-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体樹脂粉末（共重合比；スチレン：メチルメタクリレート：ジメチルアミノエチルメタクリレート＝75：10：15／平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ ）とする以外は実施例8と同様にして、樹脂外添トナーTを得た。

【0135】トナーTについてメチルメタクリレートでコーティングを施したMn-Zn系フェライトキャリアと組み合わせて帯電量を測定したところ、常温常湿環境での帯電量は $22\mu\text{C/g}$ であった。次いで、 35°C 、80%RH下の環境に現像剤を12時間暴露した後、同環境下で3分間、現像器攪拌を行ったところ、3分間の攪拌で、常温常湿状態での帯電量の約80%を示し、優れた帯電能力を有していることが確認された。

【0136】また、前記メチルメタクリレートコートフェライトキャリアとトナーTを組み合わせてF6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、印刷特性を調査したところ、初期から約2万シートにわたっては、優れた印刷特性を示したものの、その後は帯電量が急激に上昇しかずれた印字を示すようになった。この原因を調査したところ、外添した樹脂粉がトナー表面に十分に保持されておらず、長期の使用により徐々にトナー表面が樹脂粉が脱離し、現像器中に蓄積されることが判明した。

【0137】手段 (iii)

〔実施例12〕バインダ樹脂として、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を主要ジオール成分としてテレフタル酸を主要ジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂を用い、帯電制御剤として4級アンモニウム塩を1%添加し、さらに色剤としてブROM化フタロシアニンを2%、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%添加して熔融混練し、粒径 $5\sim 20\mu\text{m}$ に粉砕することによりベーストナーUを得た。

10 【0138】また、バインダ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を用い、これにアミニウム塩系化合物を20wt%添加して熔融混練し、粒径 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ のアミニウム塩系化合物含有樹脂微粉末Vを得た。次いで、ベーストナーUに対してアミニウム塩系化合物含有樹脂微粉末Vを3wt%をスーパーミキサを用いて外添処理を行いトナーWを得た。

【0139】このトナーWをフェライトキャリアと組み合わせて現像剤化し、F6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、フラッシュ定着性と高温高湿環境での帯電能力を調査した。その結果、定着率75%（テープ剥離試験）の優れた定着性を示した。また、帯電能力に関しては現像剤 35°C 、80%RH下の環境に12時間暴露した後、同環境下で3分間、現像器攪拌を行ったところ、3分間の攪拌で、常温常湿状態での帯電量の約75%までの帯電回復（以下、この値を帯電回復率と呼ぶ）を示し、優れた帯電能力を有していることが確認された。

【0140】〔実施例13〕バインダ樹脂として、1,3ブタンジオールを主要ジオール成分とし、テレフタル酸を主要ジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂を用い、これにアミニウム塩系化合物を20wt%添加して熔融混練し、粒径 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ のアミニウム塩系化合物含有樹脂微粉末Xを得た。

【0141】次いで、ベーストナーUに対してアミニウム塩系化合物含有樹脂微粉末Xを4wt%をスーパーミキサを用いて外添処理を行いトナーYを得た。このトナーYをフェライトキャリアと組み合わせて現像剤化し、F6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、フラッシュ定着性と高温高湿環境での帯電能力を調査した。その結果、定着率80%（テープ剥離試験）の優れた定着性を示した。また、帯電能力に関しては約85%の帯電回復率を示し、優れた帯電能力を有していることが確認された。

【0142】〔実施例14〕ビスフェノールA型エポキシと60wt%とアミニウム塩系化合物40wt%をメチルエチルケトン溶媒に溶解後、スプレードライヤーで噴霧乾燥することにより、粒径 $0.5\sim 2.0\mu\text{m}$ のアミニウム塩系化合物含有樹脂微粉末Zを得た。次いで、ベーストナーUに対してアミニウム塩系化合物含有樹脂微粉末Zを2wt%をスーパーミキサを用いて外添処理を行い

トナー α を得た。

【0143】このトナー α をフェライトキャリアと組み合わせて現像剤化し、F6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、フラッシュ定着性と高温高湿環境での帯電能力を調査した。その結果、定着率90%（テープ剥離試験）の優れた定着性を示した。また、帯電能力に関しては約90%の帯電回復率を示し、優れた帯電能力を有していることが確認された。

【0144】〔比較例7〕実施例12に例示するベーストナーUについて、トナーを実施例12が示す同様な方法で、定着性、帯電能力を調査したところ帯電回復率は80%を示したが、全く定着せず、不満足なものであった。

【0145】〔比較例8〕ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物を主要ジオール成分としテレフタル酸を主要ジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂を用い、これに対してアミニウム塩系化合物を20wt%添加して溶融混練し、粒径0.5~5 μ mのアミニウム塩系化合物含有樹脂微粉末の製造を試みたが、粒径が4~8 μ m程度の粉末しか得られず（外添樹脂粉 β ）、ベーストナーUに対してのこの樹脂粉末を3wt%をスーパーミキサを用いて外添処理を行いトナー γ を得たが外添樹脂粉がベーストナー γ に静電付着せず、プリンタ装置内に外添樹脂粉が飛散し、実用に耐えないものであった。

【0146】手段 (iv)

本発明者らの知見によると、バインダ樹脂にアミニウム塩系化合物を混練添加した際、バインダ樹脂とアミニウム塩系化合物の反応性が無い場合は、その混練物はアミニウム塩系化合物の色調である淡黄緑色~淡緑色となるが、バインダ樹脂とアミニウム塩系化合物が反応する場合は、その混練物は赤褐色~黒褐色の色調となる。

【0147】この現象を利用し、トナー製造に先立ち、酸性官能基を含むバインダ樹脂中とプラス帯電性をする樹脂および/または正帯電制御剤との混合物に対してアミニウム塩系化合物を溶融添加し、バインダ樹脂とアミニウム塩系化合物との反応性を調査した。その結果を表1に記す。また、製造したトナーはメチルメタクリレートコートをしたMn-Zn系フェライトキャリアと組合せて現像剤化し、F6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、フラッシュ定着性と高温高湿環境での帯電能力を調査した。その結果を表2に記す。なお、表2の表記の基準は、定着率95%以上（テープ剥離試験）の優れた定着性を示したものを◎、定着率90%~80%を示したものを○、それ以下の定着性のものを×とした。また、高温高湿環境での帯電能力に関しては現像剤を35℃、80%RH下の環境に12時間暴露した後、同環境下で3分間、現像器攪拌を行い、3分間の攪拌で常温常湿状態での帯電量の80%以上の帯電回復を示したものを◎、70~80%の帯電回復を示したものを○、それ以下の帯電回復率のものを×とした。

【0148】〔実施例15〕バインダ樹脂として、酸価48mg/KOHのポリエステル樹脂をバインダ樹脂総量の80%、正帯電バインダ樹脂としてスチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体（スチレン：ジメチルアミノエチルメタクリレート=66：34）をバインダ樹脂総量の20重量%用い、これに対してアミニウム塩（赤外光吸収剤）を2%添加ブロム化フタロシアニンを2%（色剤）、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%添加し溶融混練し、さらに粉碎分級することによりトナー δ を得た。

【0149】〔実施例16〕バインダ樹脂として、テレフタル酸、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビス（4ヒドロキシフェニル）スルホン酸を必須構成モノマとする酸価30mg/KOHのスルホン酸変成ポリエステル樹脂をバインダ樹脂総量の80%、正帯電バインダ樹脂としてスチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体（スチレン：ジメチルアミノエチルメタクリレート=66：34）をバインダ樹脂総量の20重量%用い、これに対してアミニウム塩系化合物を2%、ブロム化フタロシアニンを2%（色剤）、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%添加し溶融混練し、さらに粉碎分級することによりトナー ϵ を得た。

【0150】〔実施例17〕バインダ樹脂として、酸価48mg/KOHのポリエステル樹脂をバインダ樹脂総量の80%、正帯電バインダ樹脂としてスチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体（スチレン：ジメチルアミノエチルメタクリレート=66：34）をバインダ樹脂総量の20重量%用い、先ず、両者を溶融混練後、約1ミリの粒径に粉碎して樹脂溶融混練物を得た。次いで、該樹脂溶融混練物にアミニウム塩系化合物を2%、ブロム化フタロシアニンを2%（色剤）、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%添加し溶融混練し、さらに粉碎分級することによりトナー ζ を得た。

【0151】〔実施例18〕正帯電バインダ樹脂としてスチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体（スチレン：ジメチルアミノエチルメタクリレート=66：34）のサブミクロン粒径粒子を製造し、これを、酸価25mg/KOHのスチレン-アクリル酸共重合体の合成工程中に導入することにより、スチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体粒子を封入したスチレン-アクリル酸共重合体を得た。なお、スチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体とスチレン-アクリル酸共重合体の重量比は50：50とした。このスチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体粒子封入スチレン-アクリル酸共重合体をバインダ樹脂総量の80%、1,3プロパングリコール、テレフタル酸を主要構成モノマとする酸価15mg/KOHのポリエステル樹脂を樹脂総量20%用いアミニウム塩系化合物を2%、ブロム化フタロシアニンを2%（色剤）、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%添

加し溶融混練し、さらに粉砕分級することによりトナーηを得た。

【0152】〔比較例9〕バインダ樹脂として、酸価3mg/KOHのポリエステル樹脂をバインダ樹脂総量の70%、正帯電バインダ樹脂としてスチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体（スチレン：ジメチルアミノエチルメタクリレート=66：34）をバイン *

表 2

トナー	バインダ樹脂	アミニウム塩との反応性(色)	トナー特性		
			帯電量	帯電回復	定着性
δ 実施例15	ポリエステル 酸価48 スチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート	弱(淡緑)	14 μC/g	○	○
ε 実施例16	スルホン酸変成ポリエステル スチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート	弱(淡緑)	12	○	○
ζ 実施例17	ポリエステル 酸価48 スチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート (樹脂予備混練)	弱(淡緑)	15	○	◎
η 実施例18	スチレン-ジメチルアミノメチルメタクリレート 封入スチレン-アクリル酸 ポリエステル 酸価15	無(淡緑)	14	◎	◎
θ 比較例9	ポリエステル 酸価3 スチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート	強(褐色)	16	×	×

【0154】手段(v)

手段(iv)の実施例で述べた通りの方法で、バインダ樹脂とアミニウム塩系化合物の反応性、および製造したトナーの特性評価を行った。結果は表3に示す。

【0155】〔実施例19〕プラス帯電性バインダ樹脂としてスチレン-ビニルピロリドン共重合体（スチレン：ビニルピロリドン=80：20）をバインダ樹脂総量の50重量%使用し、さらにテレフタル酸とビスフェノールAエチレンオキシド付加物を主要モノマ成分とするポリエステル樹脂をバインダ樹脂総量の50重量%使用し、これに対してアミニウム塩系化合物を2%、ブrom化フタロシアニンを2%（色剤）、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%添加し溶融混練し、さらに粉砕分級することによりトナーιを得た。

【0156】〔実施例20〕プラス帯電性バインダ樹脂としてメチルメタクリレート-ビニルピリミジン共重合体（メチルメタクリレート：ビニルピリミジン=85：15）をバインダ樹脂総量の30重量%使用し、さらにテレフタル酸とビスフェノールAエチレンオキシド付加物を主要モノマ成分とするポリエステル樹脂をバインダ樹脂総量の70重量%使用し、これに対してアミニウム塩系化合物を2%、ブrom化フタロシアニンを2%（色剤）、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%添加し溶融混練し、さらに粉砕分級することによりトナーκを得た。

*ダ樹脂総量の30重量%用い、これに対してアミニウム塩系化合物を2%、ブrom化フタロシアニンを2%（色剤）、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%添加し溶融混練し、さらに粉砕分級することによりトナーθを得た。

【0153】

【表2】

【0157】〔実施例21〕プラス帯電性バインダ樹脂としてメチルメタクリレート-ジメチルアクリルアミド共重合体（メチルメタクリレート：ジメチルアクリルアミド=80：20）をバインダ樹脂総量の40重量%使用し、さらにテレフタル酸とビスフェノールAエチレンオキシド付加物を主要モノマ成分とするポリエステル樹脂をバインダ樹脂総量の60重量%使用し、これに対してアミニウム塩系化合物を2%、ブrom化フタロシアニンを2%（色剤）、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%添加し溶融混練し、さらに粉砕分級することによりトナーλを得た。

【0158】〔実施例22〕プラス帯電性バインダ樹脂としてポリエステルのカルボン酸にアミンを反応させたアミド変性ポリエステル（アミンモノマー15mol%）を使用し、これに対してアミニウム塩系化合物を2%、ブrom化フタロシアニンを2%（色剤）、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%添加し溶融混練し、さらに粉砕分級することによりトナーμを得た。

【0159】〔実施例23〕バインダ樹脂としてテレフタル酸とビスフェノールAエチレンオキシド付加物を必須モノマ成分とするポリエステル樹脂の水酸基にイソシアネートを反応させた、ウレタン変成ポリエステル（末端OH基の約30%をウレタン封止）を使用し、これに対してアミニウム塩系化合物を2%、ブrom化フタロシアニンを2%（色剤）、定着助剤としてポリプロピ

レンワックスを1%添加し溶融混練し、さらに粉碎分級することによりトナー γ を得た。

【0160】〔実施例24〕プラス帯電性バインダ樹脂としてビスフェノールA型エポキシをNアミノエチルピペラジンをを用いて架橋したアミン架橋エポキシ樹脂をバインダ樹脂総量の30重量%使用し、さらにテレフタル酸とビスフェノールAエチレンオキサイド付加物を主要モノマ成分とするポリエステル樹脂をバインダ樹脂総量の70重量%使用し、これに対してアミニウム塩系化合物を2%、ブROM化フタロシアニンを2% (色剤)、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%添加し溶融混練し、さらに粉碎分級することによりトナー δ を得た。

【0161】〔実施例25〕プラス帯電性バインダとしてプロピレンビスヒドロキシアラキン酸アミドをバインダ樹脂総量の20重量%使用し、さらにテレフタル酸とビスフェノールAエチレンオキサイド付加物を主要モノマ成分とするポリエステル樹脂をバインダ樹脂総量の80重量%使用し、これに対してアミニウム塩系化合物を2%、ブROM化フタロシアニンを2% (色剤)、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%添加し溶融混練し、さらに粉碎分級することによりトナー π を得た。

【0162】〔比較例10〕バインダ樹脂としてスチレン-2エチルヘキシルアクリレート共重合体 (スチレン:2エチルヘキシルアクリレート=75:25) をバインダ樹脂総量の50重量%使用し、さらにテレフタル酸とビスフェノールAエチレンオキサイド付加物を主要モノマ成分とするポリエステル樹脂をバインダ樹脂総量の50重量%使用し、これに対してアミニウム塩系化合物を2%、ブROM化フタロシアニンを2% (色剤)、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%添加し溶融混練し、さらに粉碎分級することによりトナー ρ を得た。

【0163】〔比較例11〕実施例19~21に示すプラス帯電性バインダの代替バインダとしてスチレン-ジ

メチルアミノエチルメタクリレート共重合体 (スチレン:ジメチルアミノエチルメタクリレート=90:10) をバインダ樹脂総量の20重量%使用すること以外は実施例19~21と同様にしてトナー σ を得た。

【0164】〔比較例12〕実施例19~21に示すプラス帯電性バインダの代替バインダとしてスチレン-メチルメタクリレートジメチルアクリルアミド共重合体 (スチレン:メチルメタクリレート:ジメチルアクリルアミド=35:30:35) をバインダ樹脂総量の20重量%使用すること以外は実施例19~21と同様にしてトナー τ を得た。

【0165】〔比較例13〕実施例19~21に示すプラス帯電性バインダを使用せず、4級アンモニウム塩系の帯電制御剤 (P-51:オリエント化学) を2wt%添加した以外は実施例19~21と同様にしてトナー ν を得た。評価結果を表3にまとめて記すが、バインダとしてジメチルアミノエチルメタクリレートを構成モノマとするバインダを用いてトナーにプラス帯電性を付与した場合や4級アンモニウム塩系帯電制御剤を使用してプラス帯電性を付与するとアミニウム塩が影響を受けて、定着性が極端に低下する。

【0166】一方、プラス系帯電制御剤やプラス帯電付与性を有するバインダを使用しないトナーでは、放置後再攪拌された際の帯電回復能力が悪く、実用上問題が多い。これらの課題を両立するためには、本願に記すイミダゾール環、ピリミジン環、ピロリドン環、ピラゾール環、ピロリン環、ピロール環などの含窒素環状構造および/または-RCONH₂ (Rはベンゼン環または炭素数0~2脂肪族炭化水素) で示されるアミド基がバインダ分子鎖にペンダント状に配位している構造をとる熱可塑性樹脂、特定のポリエステルやエポキシ、アミド系樹脂が必要となる。

【0167】

【表3】

表 3

トナー	バインダ樹脂	アミニウム塩との反応性(色)	トナー特性		
			帯電量	定着性	帯電回復
ε 実施例19	スチレン-ビニルピロリドン共重合体 ポリエステル	弱(淡緑) 無(淡緑)	16 μC/g	○	◎
κ 実施例20	メチルメタクリレート- ビニルピリミジン ポリエステル	弱(淡緑) 無(淡緑)	18	◎	○
λ 実施例21	メチルメタクリレート- ジメチルアクリルアミド ポリエステル	弱(淡緑) 無(淡緑)	18	◎	◎
μ 実施例22	アミン変成ポリエステル	弱(淡緑)	15	○	○
ν 実施例23	ウレタン変成ポリエステル	無(淡緑)	14	○	○
ξ 実施例24	アミン架橋エポキシ ポリエステル	弱(淡緑) 無(淡緑)	16	◎	○
π 実施例25	プロピレンビスヒドロキシ アラキシン酸アミド ポリエステル	無(淡緑) 無(淡緑)	14	◎	○
ρ 比較例9	スチレン-2エチルヘキシル アクリレート ポリエステル	中(濃緑) 無(淡緑)	12	○	×
σ 比較例1	ポリエステル	無(淡緑)	10	◎	×
τ 比較例11	スチレン-ジメチルアミノ エチルメタクリレート ポリエステル	強(褐色) 無(淡緑)	16	×	×
υ 比較例12	スチレン-メチルメタクリレート- ジメチルアクリルアミド ポリエステル	中(濃緑) 無(淡緑)	14	×	○
φ 比較例13	ポリエステル 4級アンモニウム塩 (帯電制御剤)	無(淡緑) 強(褐色)	18	×	×

【0168】手段(vi)

【実施例26】バインダ樹脂として、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物を主要ジオール成分とし、テレフタル酸を主要ジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂を用い、これに対してヘキサフルオロアンチモン酸を陰イオンとするアミニウム塩系化合物を2%、同一陰イオンを有する4級アンモニウム塩を1%、更に色剤としてブロム化フタロシアニンを2%、定着剤としてポリプロピレンワックスを1%添加し溶融混練する。次いで、粉碎分級することによりトナーφを得た。

【0169】このトナーφをフェライトキャリアと組み合わせ、F6718Kプリンタ(富士通製)に搭載し、フラッシュ定着性と高温高湿環境での帯電能力を調査した。その結果、定着率85%(テープ剥離試験)の優れた定着性を示した。また、帯電能力に関しては現像剤35℃、80%RH下の環境に12時間暴露した後、同環境下で3分間、現像器攪拌を行ったところ、3分間の攪拌で、常温常湿状態での帯電量の約80%までの帯電回復を示し、優れた帯電能力を有していることが確認された。

【0170】〔実施例27〕実施例26と同一のバインダ樹脂を用い、共通陰イオンを過塩素酸とするアミニウム塩系化合物を3%、4級アンモニウム塩を1%、更にモリブデン酸塩系4級アンモニウム塩を0.2%、ブロム化フタロシアニンを2%、ポリプロピレンワックスを1%添加し溶融混練する。次いで、粉碎分級することによりトナーxを得た。

【0171】このトナーxを実施例26に示す同様な方法で、定着性、帯電能力を調査したところ定着率90%、帯電回復率90%の優れた特性が得られた。

【0172】手段(vii)

【実施例28】バインダ樹脂として、ビスフェノールAのエチレンオキシドを主要ジオール成分、テレフタル酸を主要ジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂を用い、これに対して過塩素酸を陰イオンとする構造式

(1)の化合物を1.5wt%、さらに過塩素酸を陰イオンとする構造式(2)の化合物を0.5wt%、色剤としてキナクリドン系赤色顔料を2.5wt%、定着剤としてポリプロピレンワックスを1%、添加し、溶融混練

後、粉碎分級することにより、彩度の高い赤色色調を有

するトナーを得た。

【0173】このトナーをフェライトキャリアと組み合わせて現像剤化し、F6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、フラッシュ定着性と高温高湿環境での帯電能力を調査した。その結果、定着率85%（テープ剥離試験）の優れた定着性を示した。また、帯電能力に関しては現像剤35℃、80%RH下の環境に12時間暴露した後、同環境下で3分間、現像器攪拌を行ったところ、3分間の攪拌で、常温常湿状態での帯電量の約80%までの帯電回復を示し、優れた帯電能力を有していることが確認された。

【0174】〔実施例29〕バインダ樹脂として、ビスフェノールAのエチレンオキシドを主要ジオール成分、テレフタル酸を主要ジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂を用い、これに対して過塩素酸を陰イオンとする構造式(1)の化合物を1.5wt%、さらにヘキサフルオロアンチモン酸を陰イオンとする構造式(1)の化合物を0.5wt%、色剤としてキナクリドン系赤色顔料を2.5wt%、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%、添加し、熔融混練後、粉碎分級することにより彩度の高い赤色色調を有するトナーωを得た。

【0175】このトナーωをフェライトキャリアと組み合わせて現像剤化し、F6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、フラッシュ定着性と高温高湿環境での帯電能力を調査した。その結果、定着率85%（テープ剥離試験）の優れた定着性を示した。また、帯電能力に関しては約80%の帯電回復率を示し、優れた帯電能力を有していることが確認された。

【0176】〔比較例14〕バインダ樹脂として、ビスフェノールAのエチレンオキシドを主要ジオール成分、テレフタル酸を主要ジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂を用い、これに対して過塩素酸を陰イオンとする構造式(1)の化合物を2.0wt%、色剤としてキナクリドン系赤色顔料を2.5wt%、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%、添加し、熔融混練後、粉碎分級することにより彩度の高い赤色色調を有するトナーαを得た。

【0177】このトナーαをフェライトキャリアと組み合わせて現像剤化し、F6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、フラッシュ定着性と高温高湿環境での帯電能力を調査した。その結果、定着率85%（テープ剥離試験）の優れた定着性を示した。しかし、帯電能力に関しては約50%帯電回復率にとどまり、帯電能力に問題があることがわかった。

【0178】〔比較例15〕バインダ樹脂として、ビスフェノールAのエチレンオキシドを主要ジオール成分、テレフタル酸を主要ジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂を用い、これに対して過塩素酸を陰イオンとする構造式(2)の化合物を2.0wt%、色剤としてキナクリドン系赤色顔料を2.5wt%、定着助剤としてポ

リプロピレンワックスを1%、添加し、熔融混練後、粉碎分級することによりトナーbを得た。このトナーbの色調は赤褐色であり、赤系トナーとして好適ではなかった（色品質が低下した）。

【0179】手段(viii)

〔実施例30〕バインダ樹脂として、ビスフェノールAのエチレンオキシドを主要ジオール成分、テレフタル酸を主要ジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂を用い、これに対して帯電制御剤としてモリブデン酸を陰イオンとする4級アンモニウム塩を0.5wt%、色剤としてキナクリドン系赤色顔料を2.5wt%、定着助剤としてポリプロピレンワックスを1%、さらに赤外光吸収剤として過塩素酸を陰イオンとするアミニウム塩系化合物を1.5wt%、併用する赤外光吸収剤としてビス(1,2ジチオフェノレート)ニッケル・テトラnブチルアンモニウム塩を0.5wt%添加し、熔融混練後、粉碎分級することによりトナーdを得た。

【0180】このトナーdをフェライトキャリアと組み合わせて現像剤化し、F6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、フラッシュ定着性と高温高湿環境での帯電能力を調査した。その結果、定着率85%（テープ剥離試験）の優れた定着性を示した。また、帯電能力に関しては現像剤35℃、80%RH下の環境に12時間暴露した後、同環境下で3分間、現像器攪拌を行ったところ、3分間の攪拌で、常温常湿状態での帯電量の約80%までの帯電回復を示し、優れた帯電能力を有していることが確認された。

【0181】〔実施例31〕併用する赤外光吸収剤としてビス(1メルカプトレート2ナフトレート)プラチナ・テトラnブチルアンモニウム塩を1.0wt%を用いる以外は実施例30と同様にトナーeを得た。このトナーeをフェライトキャリアと組み合わせて現像剤化し、F6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、フラッシュ定着性と高温高湿環境での帯電能力を調査した。その結果、定着率90%（テープ剥離試験）の優れた定着性を示した。また、帯電回復率は75%であり、優れた帯電能力を有していることが確認された。

【0182】〔実施例32〕併用する赤外光吸収剤としてピチエニリデンビスベンゾキノンを0.5wt%を用いる以外は実施例30と同様にトナーfを得た。このトナーfをフェライトキャリアと組み合わせて現像剤化し、F6718Kプリンタ（富士通製）に搭載し、フラッシュ定着性と高温高湿環境での帯電能力を調査した。その結果、定着率90%（テープ剥離試験）の優れた定着性を示した。また、帯電回復率は85%であり、優れた帯電能力を有していることが確認された。

【0183】〔実施例33〕併用する赤外光吸収剤としてバナジルオキシヘキサデカメチルフラロシアンを0.3wt%を用いる以外は実施例30と同様にトナーgを得た。このトナーをフェライトキャリアと組み合

わせて現像剤化し、F 6 7 1 8 K プリンタ（富士通製）に搭載し、フラッシュ定着性と高温高湿環境での帯電能力を調査した。その結果、定着率 9 0 %（テープ剥離試験）の優れた定着性を示した。また、帯電回復率は 8 5 % であり、優れた帯電能力を有していることが確認された。

【0184】【実施例 3 4】実施例 1 に例示してある方法によりトナー C を得た。トナー C に対して、プロピレンビスヒドロキシアラキン酸アミドの粉末（平均粒径 1. 5 μm ）を 0. 8 %、ヘンシェルミキサーを用いて外添してトナー h を得た。実施例 1 に示したものと同様な方法でトナー h の定着性、帯電能力を調査したところ 9 5 % の定着性、9 0 % の帯電回復能力を示し、ヒドロキシアミド系化合物の外添によりさらにトナー特性が向上することが確認された。

【0185】【実施例 3 5】バインダ樹脂としてビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物を主要ジオール成分とし、テレフタル酸を主要ジカルボン酸成分とするポリエステル樹脂（熔融温度 1 3 5 $^{\circ}\text{C}$ ）を用い、これに対してニグロシン系染料、カーボンを添加して熔融混練後、平均粒径 1 0 μm 程度にジェットミル粉碎を行うことにより、母体トナー j を得た。この母体トナー j に対して、プロピレンビスヒドロキシアラキン酸アミドの粉末（平均粒径 1. 5 μm ）を 0. 5 wt % ヘンシェルミキサーを用いて外添してトナー l を得た。

【0186】このトナー l をフェライトキャリアと組み合わせて現像剤化し、F 6 7 0 0 プリンタ（富士通製）に搭載し、トナーのフラッシュ定着性、耐ブロッキング特性、フォトコンドラムに対するトナーフィルミング特性、長期ランニング試験における印刷特性の変化を調査した。その結果、6 0 $^{\circ}\text{C}$ 環境に 2 4 時間放置してもブロッキングは発生せず、かつ、フラッシュ定着率 9 0 %（テープ剥離試験）の優れた定着性を示した。さらに、1 0 0 万シートの連続印刷後もフォトコンドラムに対するトナーフィルミングは発生せず、長期にわたり優れた印刷特性を維持した。

【0187】【実施例 3 6】実施例 3 4 と同様な母体トナー j に対して、リンゴ酸とメチレンジアミンを必須構成モノマとするアミドオリゴマー粉末（重量平均分子量 2 0 0 0、平均粒径 1 μm ）ヘンシェルミキサーを用いて 1. 0 wt % 外添してトナー m を得た。このトナー m を

フェライトキャリアと組み合わせて現像剤化し、F 6 7 0 0 プリンタ（富士通製）に搭載し、トナーのフラッシュ定着性、耐ブロッキング特性、フォトコンドラムに対するトナーフィルミング特性、長期ランニング試験における印刷特性を調査した。

【0188】その結果、6 0 $^{\circ}\text{C}$ 環境に 2 4 時間放置してもブロッキングは発生せず、かつ、フラッシュ定着率 8 5 %（テープ剥離試験）の優れた定着性を示した。さらに、1 0 0 万シート連続印刷後もフォトコンドラムに対するトナーフィルミングは発生せず、長期にわたり印刷特性を維持した。

【0189】【参考例】プロピレンビスヒドロキシアラキン酸アミドの粉末を外添していない以外は実施例 3 4 と同等にして、トナーのフラッシュ定着性、耐ブロッキング特性、フォトコンドラムに対するトナーフィルミング特性、長期ランニング試験における印刷特性の変化を調査した。

【0190】その結果、6 0 $^{\circ}\text{C}$ 環境に 2 4 時間放置してもブロッキングは発生しなかったものの、フラッシュ定着率 6 0 %（テープ剥離試験）で低かった。

【0191】

【発明の効果】本発明によれば、フラッシュ定着用カラートナーにおいて、高効率の赤外光吸収能力を持ちかつ可視光領域での色が淡い（色剤の色調を妨害しない）アミニウム塩系赤外光吸収剤を使用し、かつ一般にアミニウム塩系赤外光吸収剤と反応してその光吸収能力を阻害する正極性帯電制御剤を使用するが、この赤外光吸収剤と正極性帯電制御剤との間の反応を物理的に又は化学的に防止又は抑制又は補完する構成としたので、フラッシュ定着用カラートナーの色調、帯電特性、フラッシュ定着性のすべてを満足なものとすることができる効果が得られる。

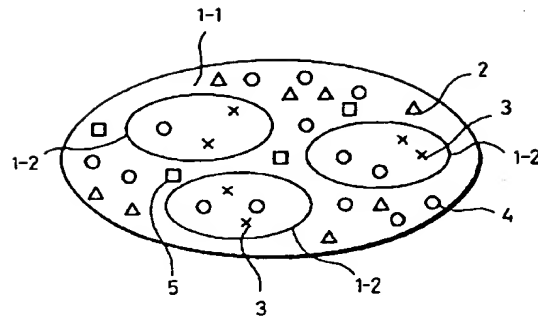
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の手段（i）の態様のトナーの構成を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1-1, 1-2…バインダ樹脂
- 2…アミニウム塩系化合物
- 3…正極性帯電制御剤
- 4…色剤
- 5…定着助剤

【図 1】



1-1, 1-2, ...バインダ樹脂
 2...アミノツム塩系化合物
 3...正極性帯電制御剤
 4...色剤
 5...定着助剤

フロントページの続き

(72)発明者 中村 康史
 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
 富士通株式会社内
 (72)発明者 藤岡 秀慶
 兵庫県加東郡社町佐保35番 (番地なし)
 富士通周辺機株式会社内
 (72)発明者 西畑 正宏
 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
 富士通株式会社内
 (72)発明者 濱田 和也
 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
 富士通株式会社内
 (72)発明者 木下 正一
 兵庫県加東郡社町佐保35番 (番地なし)
 富士通周辺機株式会社内
 (72)発明者 堀越 裕三
 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
 富士通株式会社内
 (72)発明者 長岡 正樹
 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
 富士通株式会社内

(72)発明者 藤崎 由美
 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
 富士通株式会社内
 (72)発明者 木梨 優子
 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
 富士通株式会社内
 (72)発明者 櫻井 英二
 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
 富士通株式会社内
 (72)発明者 草場 仁士
 兵庫県加東郡社町佐保35番 (番地なし)
 富士通周辺機株式会社内
 (72)発明者 山端 生也
 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
 富士通株式会社内
 (72)発明者 黒田 晴雄
 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
 富士通株式会社内
 (72)発明者 馬場 哲郎
 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
 富士通株式会社内